

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Lixiviación del cinabrio mediante agentes complejantes en la
metalurgia extractiva del mercurio**

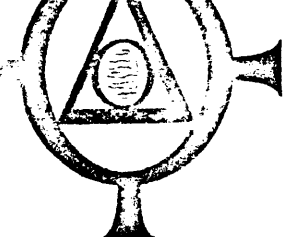
MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Antonio Ballester Pérez

DIRECTOR:

Carlos Núñez Alvarez

Madrid, 2015



de
Metalurgia

FACULTAD DE QUIMICA - UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5322345260

T1

669.01

BAL

LIXIVIACION DEL CINABRIO MEDIANTE AGENTES COMPLEJANTES

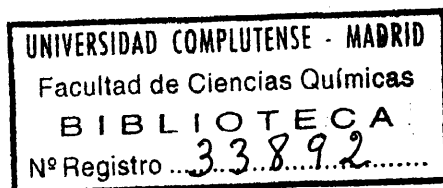
EN LA METALURGIA EXTRACTIVA DEL MERCURIO

MEMORIA

que para optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas

presenta

ANTONIO BALLESTER PEREZ



Madrid, Octubre de 1978



a Doloretes



Indice.

	<u>Pag.</u>
Resumen	I
1. Introducción	1
1.1. Interés del trabajo	1
1.2. Procedimientos hidrometalúrgicos para el tratamiento- de los minerales de mercurio.	6
1.3. Ventajas e inconvenientes de la hidrometalurgia de -- minerales de mercurio	13
1.3.1. Ventajas	13
1.3.2. Desventajas.	15
1.4. Objeto y plan de trabajo.	16
2. Estudio termodinámico de la reacción de lixiviación. . . .	19
2.1. Introducción.	19
2.2. Cálculo de las constantes de equilibrio con respecto- a la solubilidad del sulfuro de mercurio rojo	20
2.2.1. Temperatura de 298 °K.	20
2.2.2. Temperaturas superiores a 298 °K	21
2.3. Cálculo de constantes de equilibrio con respecto a la formación y disociación del ácido sulfhídrico	22
2.3.1. Temperatura de 298 °K.	22
2.3.2. Temperaturas superiores a 298 °K	24
2.4. Cálculo de constantes de equilibrio con respecto a la formación de los bromomercuriatos	24
2.4.1. Temperatura de 298 °K.	25
2.4.2. Temperaturas superiores a 298 °K	26
2.5. Estimación de los datos relativos al ataque del cinab- rio con iones H^+ y Br^-	27
2.5.1. Temperatura de 298 °K.	27
2.5.2. Temperaturas superiores a 298 °K	28
2.5.3. Influencia en el ataque de los iones H^+ y Br^-	28
2.5.3.a. Influencia de la actividad de los io-	



	Pag.
nes H^+	29
2.5.3.b. Influencia de la actividad de los iones Br^-	31
2.5.3.c. Influencia simultánea de la actividad de los iones H^+ y Br^-	34
2.6. Discusión de los datos termodinámicos	44
3. Estudio cinético de la reacción de lixiviación	47
3.1. Estudio generalizado sobre la cinética de las reacciones sólido-fluido no catalizadas	47
3.1.1. Introducción	47
3.1.2. Modelos de reacción.	49
3.1.3. Modelo de nucleo sin reaccionar.	53
3.1.3.a. Etapa controlante: difusión a través de la película de fluido.	57
3.1.3.b. Etapa controlante: reacción química en la superficie del sólido	63
3.1.3.c. Combinación de etapas controlantes.	66
3.2. Parte experimental.	67
3.2.1. Aparato.	67
3.2.1.a. Descripción	69
3.2.1.b. Manejo.	74
3.2.2. Productos de partida	75
3.2.2.a. Sólido: sulfuro de mercurio rojo.	75
3.2.2.b. Soluciones.	76
3.3. Resultados.	76
3.3.1. Introducción	76
3.3.2. Experiencias previas para fijar los valores extremos de las variables a estudiar	79
3.3.2.a. Elección de la velocidad de agitación	80
3.3.2.b. Elección del tamaño de partícula.	84
3.3.2.c. Elección de la concentración.	84
3.3.2.d. Elección de la temperatura.	88



	<u>Pag.</u>
3.3.3. Experiencias realizadas y resultados obtenidos	88
3.3.3.a. Resultados obtenidos a 1.200 r.p.m. .	92
3.3.3.b. Resultados obtenidos a 2.400 r.p.m. .	93
3.4. Discusión de los resultados obtenidos a 1.200 r.p.m..	136
3.4.1. Influencia de las distintas variables en la ve- locidad de reacción.	136
3.4.1.a. Influencia de la concentración. . . .	136
3.4.1.b. Influencia de la temperatura.	137
3.4.1.c. Influencia del tamaño de partícula -- del sólido.	147
3.4.2. Interpretación de resultados. Aplicación del - modelo de nucleo sin reaccionar.	147
3.4.3. Influencia sobre la constante K_D de la ecua--- ción (3.34) de las distintas variables	195
3.4.3.a. Influencia de la temperatura en K_D . .	198
3.4.3.b. Influencia del tamaño de partícula en K_D	204
3.4.3.c. Influencia de la concentración en K_D .	210
3.4.4. Ecuación representativa del ataque del cina--- brio por el ácido bromhídrico.	216
3.4.5. Comparación entre los resultados experimenta--- les y los calculados mediante la ecuación ---- (3.46)..	218
3.5. Discusión de los resultados obtenidos a 2.400 r.p.m..	221
3.5.1. Influencia de las distintas variables en la ve- locidad de reacción.	221
3.5.1.a. Influencia de la concentración. . . .	237
3.5.1.b. Influencia de la temperatura.	237
3.5.1.c. Influencia del tamaño de partícula -- del sólido.	247
3.5.2. Interpretación de resultados. Aplicación del - modelo de nucleo sin reaccionar.	257



	<u>Pag.</u>
3.5.3. Influencia en la constante K_Q de la ecuación - (3.48) de las distintas variables.	279
3.5.3.a. Influencia de la temperatura en K_Q	281
3.5.3.b. Influencia del tamaño de las partículas en K_Q	283
3.5.3.c. Influencia de la concentración en K_Q	291
3.5.4. Ecuación representativa del ataque del cinabrio por el ácido bromhídrico.	294
3.5.5. Comparación entre los resultados experimentales y los calculados mediante la ecuación ---- (3.58)	295
4. Conclusiones	308
5. Recomendaciones.	314
6. Apéndice	322
6.1. Aparato experimental.	322
6.1.1. Acotación de los errores del método de medida.	322
6.1.2. Ejemplo de cálculo de la conversión a partir - del volumen de gas medido.	327
6.2. Determinación gravimétrica de mercurio.	334
6.2.1. Introducción	334
6.2.2. Parte experimental	335
6.2.2.a. Reactivos	335
6.2.2.b. Procedimiento	336
6.3. Fusión del sulfuro de mercurio.	336
6.3.1. Introducción	336
6.3.2. Antecedentes bibliográficos.	337
6.3.3. Técnica experimental	340
6.3.4. Resultados y discusión	345
6.4. Ajuste de varios puntos a una línea recta por el método de los mínimos cuadrados	351
6.4.1. Líneas de regresión.	351
6.4.2. Coeficiente de correlación	357



Pa .

6.5. Programa en lenguaje FORTRAM V para los cálculos relativos al ensayo de las ecuaciones de los modelos cinéticos.	360
7. Bibliografía.	364



Resumen.

En la presente Memoria se informa de los resultados obtenidos en la lixiviación del cinabrio con agentes complejantes, en concreto, con ácido bromhídrico.

Se comienza haciendo una breve introducción donde se justifica el interés del presente trabajo, que reside en las graves pérdidas que se producen en la metalurgia extractiva actual del mercurio por vía seca y en la necesidad de encontrar nuevos procesos de obtención que permitan mayores rendimientos y den lugar a una menor contaminación. Se revisa, así mismo, la bibliografía referente a todos los métodos hidrometalúrgicos propuestos hasta la fecha para el beneficio del mineral de mercurio y se hace un esquema del objeto y plan del trabajo.

Se estudia la reacción de lixiviación desde un punto de vista termodinámico encontrándose las magnitudes asociadas a la reacción y se analiza la influencia, tanto individual como conjunta, de los iones hidronio y bromuro en el ataque.

A continuación se hace un estudio cinético de la reacción de ataque, para lo cual se monta el aparato experimental adecuado y se realizan en él, diversas series de ensayos que ponen de manifiesto la influencia en la velocidad de reacción de las variables: tamaño de partícula del sólido, velocidad de agitación, concentración y temperatura.

Se interpretan los resultados obtenidos a dos regímenes de velocidad de agitación distintos, con lo cual a uno controlará la transferencia de materia en la película de fluido que rodea al sólido y a otro la reacción química, con ayuda del modelo cinético -



de nucleo sin reaccionar para partículas de tamaño decreciente en el transcurso del ataque que, así mismo, se desarrolla.

Se obtienen a continuación los valores, a ambas revoluciones por minuto, de las dos constantes cinéticas y se establece su dependencia con las variables temperatura, concentración de ácido y tamaño de partícula, así como se calculan las correspondientes energías de activación.

Se formulan las ecuaciones que relacionan, a ambas revoluciones por minuto, el grado de conversión con el tiempo de reacción y a partir de ellas se reproducen los resultados experimentales, observandose que se adaptan bien entre sí.

Por último, se incluyen las conclusiones finales del trabajo y se hacen una serie de recomendaciones. En estas, se adelantan algunos aspectos sobre un reactor a escala piloto para el ataque del cinabrio. También, en el Apéndice de la Memoria se discute, entre otras cosas, la fusión del sulfuro de mercurio y su posterior solidificación.

1. Introducción.

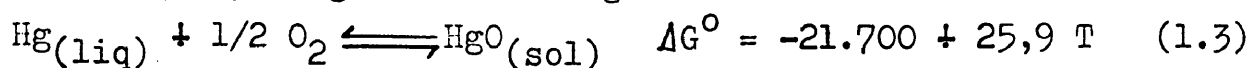
1.1. Interés del trabajo.

Como es sabido, España cuenta con los más ricos recursos mineros de mercurio del mundo, encontrándose el metal al estado de sulfuro y formando el mineral llamado cinabrio, con fórmula estequiométrica HgS . Sin embargo, desde hace muchos años la metalurgia del mercurio apenas ha merecido la atención renovadora que esa feliz circunstancia exige.

El procedimiento de extracción establecido está basado en el hecho de que al ser el cinabrio una forma natural, relativamente pura, del HgS , el metal se puede obtener por oxidación directa según las siguientes reacciones:



Los datos termodinámicos asociados a estas reacciones y -- que nos indicarán la extensión en que pueden ocurrir, los recopila Alcock (1.1) llegando a las siguientes ecuaciones termodinámicas:



y por consiguiente



Estas ecuaciones se representan graficamente en la figura - 1.1. A partir de ella se puede deducir que la formación de mercurio --

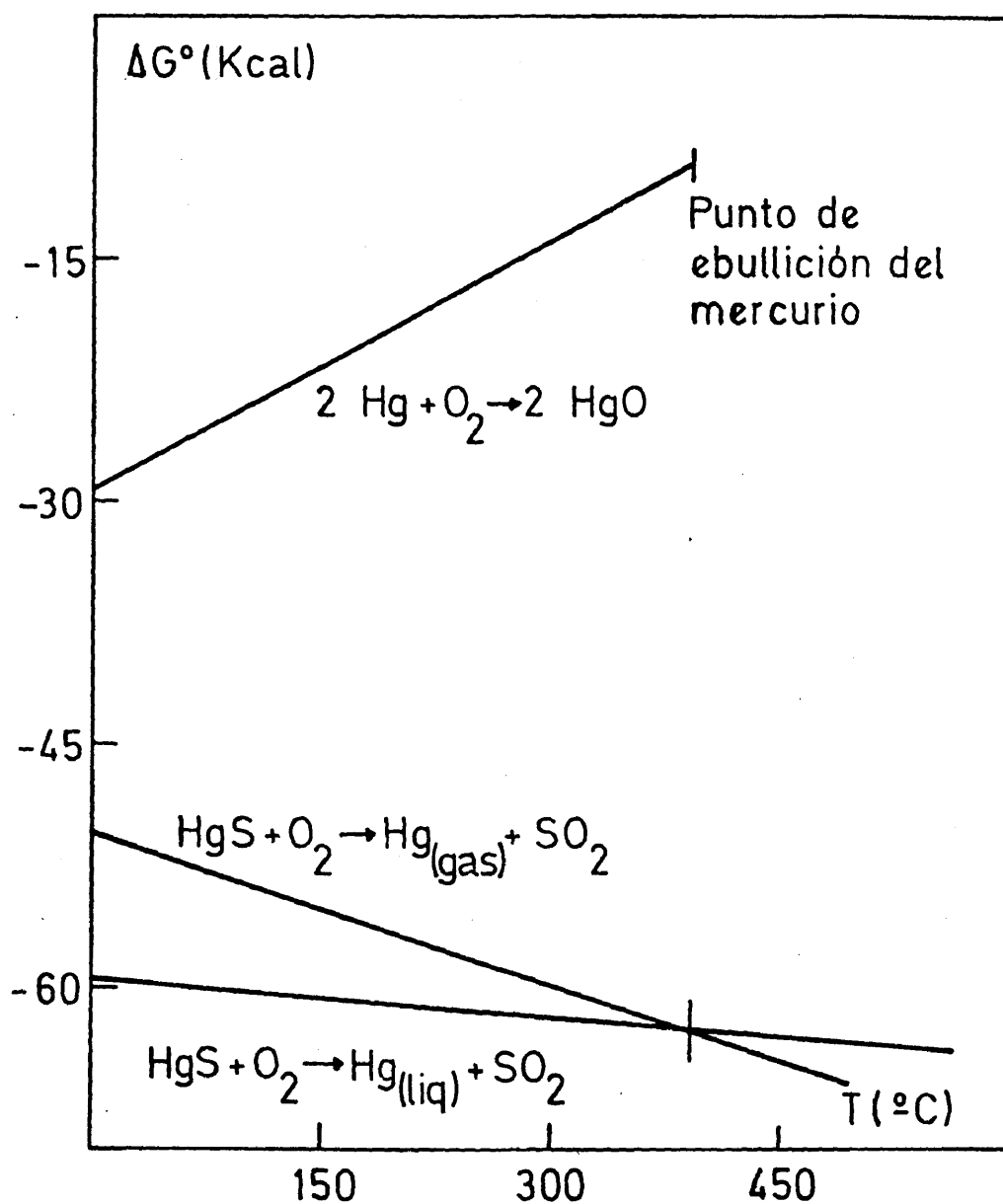



Figura 1.1.- Diagrama de Ellingham para la producción de mercurio a partir de cinabrio (HgS).

rio elemental, líquido o gaseoso, por oxidación del cinabrio, o lo que es lo mismo por tostación, se favorece constantemente a través de la oxidación del metal. Además, se concluye del hecho de que el cambio en la variación de la energía libre estándar sea muy negativa para la reacción principal de oxidación, que la relación entre la presión parcial de SO_2 y la presión parcial de O_2 será consiguientemente muy alta en el equilibrio, con lo que la utilización de oxígeno es muy eficiente en el momento de la obtención del metal. En efecto, es obvio que

$$K = \frac{p_{\text{SO}_2}}{p_{\text{O}_2}} \quad (1.7)$$

al ser $a_{\text{HgS}} = a_{\text{Hg}} = 1$ y como ΔG° es una cantidad negativa y con valor absoluto grande, entonces K es muy grande. Así a 400°C , si tenemos una presión de vapor de mercurio de una atmósfera y HgS sólido, estos se encuentran en equilibrio con una relación de presiones de gases igual a 10^{20} , ya que $\Delta G^\circ = -63 \text{ Kcal}$.

Aunque la reacción (1.2) es posible termodinámicamente desde temperatura ambiente, es un hecho práctico que comienza a 250°C , siendo necesario llegar a los 600°C para tratar de completarla. Se realiza en hornos de tostación de pisos llamados de Nichols Herreshoft. Los gases producidos van cargados de vapor de mercurio y pasan a un sistema de condensación. La condensación del metal ofrece dificultades derivadas sobre todo de su facilidad para quedar disperso en forma de nieblas (aerosoles) que, al no coalescer, se pierden en la atmósfera dando lugar a una dificultad adicional, cual es, la excesiva e importante contaminación por mercurio del medio ambiente. El condensado se conoce con el nombre de "holli---nes", que tienen un elevado contenido de mercurio, del que se extrae el metal por tratamiento con cal. El residuo, aun rico en mercurio, vuelve a los hornos con la consiguiente acumulación en es--



tos de productos de reciclaje que dificultan tremendamente el buen funcionamiento de la instalación y disminuyen progresivamente el rendimiento del proceso. No obstante, recientemente fué desarrollado por el Instituto Emilio Jimeno de la Universidad de Barcelona, un procedimiento de beneficio de estos hollines, para tratarles y agotarles, bien por arrastre con vapor de agua (1.2), bien por amalgamación con aluminio metal (1.38). Además, el Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM) ha realizado otros estudios sobre el mismo tema (1.3) y (1.39), recuperandose en este caso el mercurio de los hollines por medio de una disolución diluida de sulfuro e hidróxido sódicos a unos 90 °C.

Las pérdidas inherentes a estos procesos de obtención del mercurio, se han estimado en más o menos un 15 % respecto a una producción total de unos 45.000 frascos (1.4) (a 34,5 Kg/frasco). Si se tiene en cuenta además que actualmente el precio del mercurio en el mercado de Nueva York está establecido en unos 145 dólares por frasco (1.5), se concluye que se pierden unos 6.750 frascos, que suponen, aproximadamente, unos 74 millones de pesetas anuales que no se recuperan, produciendo, además, escombreras de mineral tratado y pérdidas graves por afectar a la contaminación atmosférica.

El tema sobre el que se ha investigado corresponde a la metalurgia extractiva del mercurio por vía húmeda. Con este método se ofrece una alternativa hidrometalúrgica que es completamente nueva. El cinabrio es una de las sustancias más insolubles que se conocen (producto de solubilidad del HgS aproximadamente igual a 10^{-53} (1.6)), de aquí que se haya intentado atacarlo con los más diversos reactivos, con distintos resultados. En este caso se trata de emplear en medio ácido, un agente complejante o un ácido cuyo anión forme un complejo con el mercurio, menos disociable que soluble el HgS . El medio ácido desplaza al azufre como gas sulfhí-



drico y el anión retira los iones mercurio de la solución comple--
jandolos. De esta manera se consigue por vía húmeda una recupera--
ción prácticamente total del mercurio del cinabrio. Los compuestos
complejantes son los bromuros según :



Los rendimientos de este proceso de vía húmeda son muy ele--
vados, al mismo tiempo que se elimina toda posibilidad de contami--
nación atmosférica.

Los otros métodos de vía húmeda hasta ahora propuestos, --
fundamentalmente con reactivos oxidantes, son esencialmente dife--
rentes y hay motivos para pensar que este nuevo procedimiento que--
nos proponemos investigar tiene considerables ventajas.

Estos estudios sobre la metalurgia extractiva del mercurio
son una prolongación de los iniciados por el Profesor Doctor Feli--
pe A. Calvo y por sus colaboradores, en el Instituto Emilio Jimeno
de la Universidad de Barcelona.

Por otra parte, el interés de este trabajo se acrecienta --
como consecuencia de los estudios bibliográficos realizados, ya --
que estos ponen de manifiesto que la química de los complejos del--
mercurio y más concretamente su aplicación a la obtención del me--
tal a partir de sus minerales, ha sido poco estudiada, así como to--
dos los aspectos relacionados con este hecho, sobre todo uno de e--
llos, que ha sido objeto de nuestra especial dedicación, como es --
el cinético. Prácticamente no se han encontrado antecedentes, ni --
información, no ya completa, sino adecuada.

En otro orden de cosas, sería necesario indicar aquí que --
España (seguida de Italia, y en menor escala de Yugoslavia, Esta--
dos Unidos, Méjico y Rusia) es el país que posee los yacimientos --



más importantes de mercurio del mundo, a la vez que los de mayor riqueza en mena y facilidad de laboreo. A pesar de ello, volvemos a insistir, no poseemos, desgraciadamente, un método que permita beneficiar satisfactoriamente -tal como se entiende en nuestros -tiempos- la gran riqueza que tan gratuitamente nos brinda la Naturaleza.

Además, es del máximo interés para nuestro país, por razones obvias, la mejor recuperación de una riqueza en la que somos un país privilegiado. Cualquier progreso en este aspecto no sólo marcaría una pauta mundial, sino que repercutiría directamente en nuestra economía, evitando, además, complejos y molestos problemas secundarios, como la acumulación de escombreras de un mineral mal beneficiado que, exigirán inversiones aún más costosas de las que se pueden preveer para una mejor recuperación directa, que garantiza una excelente solubilidad frente al peligro creciente de la contaminación de productos tóxicos como son los vapores de mercurio y los gases sulfurosos que se escapan de los hornos de tostación oxidante.

1.2. Procedimientos hidrometalúrgicos para el tratamiento de los minerales de mercurio.

Cuando se plantea el posible ataque del sulfuro de mercurio siguiendo una vía húmeda, el primer obstáculo que es necesario salvar es la tremenda insolubilidad de este compuesto, por lo que el problema es necesario plantearlo en términos generales. En este sentido, podemos decir que existen tres tipos de reacciones simples a considerar y que se concretan en los siguientes puntos:

i) Desplazamiento de azufre con un ácido fuerte oxidante, para obtener ácido sulfhídrico.

ii) Agentes oxidantes que ataquen al cinabrio.

iii) Agentes complejantes que solubilicen al mercurio del cinabrio, por formación de complejos.



Estos tipos de reacciones simples, se pueden considerar a un mismo tiempo, para intentar un ataque combinado.

Es evidente, que el desplazamiento de ácido sulfhídrico -- con ácidos fuertes no es posible.

En cuanto a la acción de agentes oxidantes sobre el sulfuro mercúrico (2º punto), o su acción combinada con el primero, es decir, ataque con ácidos fuertes, ha sido ensayada tal como se --- muestra en la bibliografía, aunque ello conduce a la obtención de azufre elemental sólido, que al depositarse sobre el cinabrio debe dificultar el ulterior ataque en una cinética ya de por sí compleja por ser heterogénea y, en principio, no catalizada, retardando notablemente la disolución del sólido.

En este sentido es necesario mencionar la acción del ácido nítrico concentrado y caliente que varios autores consideran (1.7) así como la posible utilización de diversos agentes oxidantes ---- (1.8), y más concretamente la utilización del hierro férrico, procedimiento objeto de patente en Inglaterra (1.9).

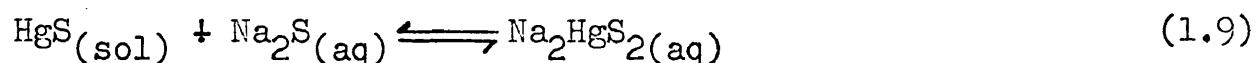
La acción aislada de un agente oxidante también ha sido estudiada en diversos trabajos de investigación (1.7), así Mailfert, a finales del siglo pasado, utiliza ozono para la oxidación del cinabrio. Field utiliza cloro. Schafer bromo. Filhol y Neuhasen iodado. Más recientemente Prenafeta (1.10) propone un tratamiento químico para el cinabrio, consistente en irradiar la pulpa procedente de la lixiviación con HNO_3 1:10, con lámparas de luz ultravioleta con adición previa de HCl concentrado y en presencia de oxígeno -- gas.

Sin embargo, la utilización de agentes complejantes que so



lubilicen al mercurio del cinabrio, así como la combinación de esta acción con el punto segundo, es decir, acción de agentes oxidantes, han sido frecuentemente consideradas para atacar al cinabrio.

Así con referencia a la primera de estas dos últimas posibles acciones, es decir, utilización de agentes complejantes, son bastantes los trabajos de investigación que se encuentran en la bibliografía, existiendo en todos ellos un denominador común, que es la utilización de disoluciones de sulfuro sódico en medio básico, mediante la siguiente reacción:



Esta reacción tiene el inconveniente de ser reversible, y entonces es necesario mantener una alta concentración de sulfuro en el medio, para prevenir la descomposición del compuesto de mercurio formado.

El procedimiento fué utilizado a principios de siglo por Thornhills (1.11) y (1.13) y por Bradley (1.12), habiendose realizado posteriormente diversos trabajos, más o menos extensos, que estudian exhaustivamente todos los pormenores del método. Entre ellos merecen especial mención los siguientes:

- Oberbillig y colaboradores estudian en 1.958 (1.14), un proceso para el tratamiento de minerales complejos de mercurio que contienen arsénico y antimonio y que desarrollan en tres etapas: - flotación del mineral, lixiviación con sulfuro sódico y precipitación electrolítica de mercurio a partir de sus soluciones alcalinas.

- El "Bureau of Mines" de los Estados Unidos, desarrolla a partir de la segunda mitad de la década de los años cincuenta, una serie de trabajos que operan utilizando, en diversas circunstancias, el sulfuro sódico como agente lixivante de minerales comple



jos de mercurio. Así, Ersparmer y Wells (1.15) lixivian minerales mixtos de mercurio y antimonio, para conseguir la separación de am bos y obtener el mercurio precipitado a la forma de sulfuro. Town- y colaboradores (1.16) y (1.17), a comienzo de los años sesenta es tudian la solubilidad del cinabrio en disoluciones acuosas de ---- Na_2S , K_2S y $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ y la influencia sobre esta solubilidad de la a dición de NaOH y KOH a las soluciones de Na_2S , así como en el se-- gundo de los trabajos la precipitación del mercurio por electrode- posición a partir de las soluciones resultantes. Más adelante ---- (1.964), Town y Stickney (1.18) realizan un completo estudio econó- mico de la lixiviación del mercurio y su cementación con aluminio- y posteriormente (1.19), trabajos relacionados, utilizando siempre los mismos reactivos, con el beneficio y tratamiento hidrometalúr- gico de productos sulfurados complejos de mercurio.

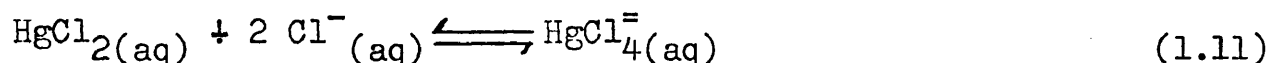
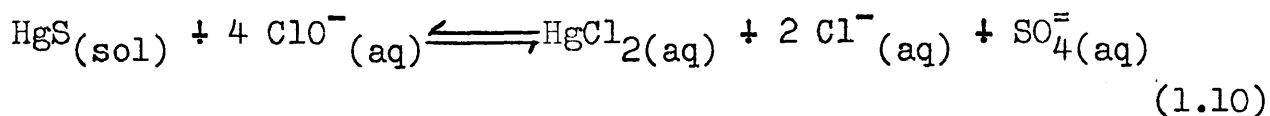
- Butler (1.20), al mismo tiempo, realiza parecidos traba- jos a los del "Bureau of Mines", considerando siempre la lixivía-- ción de los minerales sulfurados de mercurio con sulfuro sódico y- obteniendo el mercurio metálico por precipitación con aluminio ele- mental, haciendo, además, una estimación de los costes del proce-- so.

- Recientemente, Obeso y Pérez (1.21), estudian la lixi- viación de minerales de mercurio extraídos en Caunedo (Asturias),- completando aspectos no contemplados hasta el momento sobre el ata- que de este tipo de menas.

En otro orden de cosas, y desde el punto de vista termodi- námico, es conveniente hacer mención especial de los trabajos de - Dickson sobre la solubilidad del cinabrio en este tipo de solucio- nes de Na_2S y sobre el sistema $\text{HgS}-\text{Na}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ a diversas presiones y temperaturas (1.22), (1.23), (1.24) y (1.25).

\ La combinación de las posibilidades segunda y tercera, es- decir, una acción oxidante combinada con una acción complejante, -

actuando ambas simultaneamente, ha sido en los últimos tiempos o--tro de los procedimientos más extensamente aplicados y, por lo tan--to, estudiados, para lixiviar los minerales de mercurio. El estu--dio bibliográfico sobre el tema nos lleva a considerar una serie -de trabajos que tienen en común el hecho de que utilizan lejías de hipoclorito que actúan sobre el sulfuro de mercurio según las si--guientes reacciones:




Merecen especial atención los siguientes trabajos que se -han hecho sobre este tema:

- Glaeser (1.26) ya en el año 1.927, registra en Estados - Unidos una patente, en la que el mineral de mercurio, triturado a un determinado tamaño de partícula, es atacado con hipocloritos al calinos, precipitando el mercurio de la solución por medio de di--versos metales más electronegativos que él.

- Parks (1.27), propone también mediante una nueva paten--te, la recuperación del mercurio a partir del cinabrio o de otros- productos que contengan al metal, con disoluciones de hipoclorito- que se obtienen haciendo reaccionar cloro con hidróxido sódico. El procedimiento obtiene un rendimiento óptimo cuando trabaja a un pH de alrededor de 6,2. El mercurio se recupera bien por cementación- o bien por absorción sobre carbón activo.

- El citado Parks, y Fittinghoff (1.28), desarrollan la an- terior patente aplicándola a distintos tipos de minerales y hacien- do mención a que la disolución de hipoclorito puede ser generada - por electrólisis de salmueras que contienen cloruro sódico.

- Tal como ocurre con el procedimiento que utiliza el Na_2S como reactivo de ataque, el "Bureau of Mines" americano, ha desa--rrollado otra serie de procedimientos que tienen como base el reac-



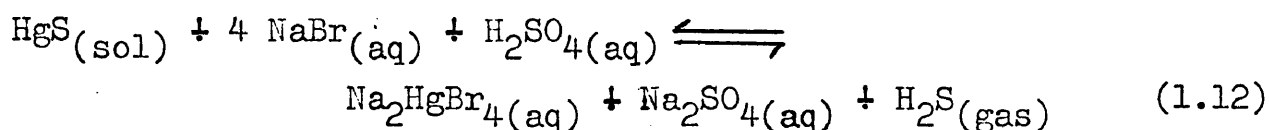
tivo que nos ocupa y que se pueden resumir de la siguiente forma:- Scheiner y colaboradores (1.29), trabajan en 1.970 en la oxidación electrolítica del cinabrio, ocurriendo las reacciones de la siguiente forma: en una cuba electrolítica se sitúa el mineral junto a una disolución de cloruro sódico, en el ánodo se forma hipoclorito de sodio que, a su vez, genera oxígeno y este oxida al azufre del cinabrio, formando sulfato de mercurio (II) que en presencia de un exceso de iones cloruro, forma el ión tetracloromercuriato soluble. El mercurio se precipita a partir de esta solución con cinc metálico. Este mismo procedimiento es utilizado en trabajos posteriores por los mismos autores (1.30) para recuperar plata y mercurio de residuos que lo contienen, produciéndose al final una amalgama de ambos, de la cual son separados ambos metales por destilación y afino al fuego en varias etapas sucesivas. Por último, los nombrados investigadores publican otro trabajo (1.31), en donde se encuentran los resultados de aplicación del mismo método, pero sobre sesenta y dos minerales diferentes de mercurio, en una planta piloto desarrollada con este objeto.

- Al mismo tiempo que los anteriores trabajos, se han desarrollado otros en el Instituto Emilio Jimeno de la Universidad de Barcelona, que consisten esencialmente en la cloración de suspensiones acuosas del mineral con cloro gaseoso en presencia de carbonato cálcico y en la precipitación posterior del mercurio en forma de óxido, con hidróxido sódico, o al estado metálico, con otros metales más activos, por cementación (1.32) y (1.33).

A la vista de la gran cantidad de bibliografía que existe sobre el tema, sorprende que, hasta la fecha, no se haya considerado la última posibilidad de combinación del primer y tercer puntos, es decir, un ataque combinado de un ácido fuerte no oxidante con un agente complejante del mercurio (II), estable en medio ácido. Sin embargo, afortunadamente, esto es posible y, en este caso, el azufre del cinabrio se desprende como H_2S , quedando en la solu-

ción ácida el mercurio complejoado. El desprendimiento de este gas, hace que el cinabrio ofrezca continuamente superficie limpia para el ataque y, por otra parte, como la reacción dá como producto un gas, se constituye en una reacción irreversiblemente favorecida, - por desprendimiento del mismo, y favorecida adicionalmente, por la temperatura, dada su decreciente solubilidad con el aumento de la misma.

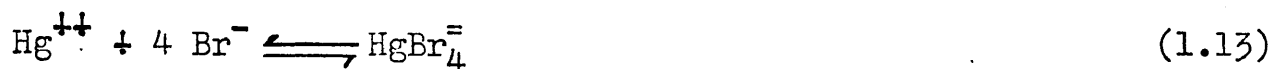
Según lo expuesto, un agente lixivante adecuado sería en principio el que diese lugar a la siguiente reacción con el HgS:



se ha escrito aquí el ácido sulfúrico por razones económicas, aunque, no está exento, evidentemente, de carácter oxidante a partir de una cierta concentración. Analogamente se podría usar NaI en lugar de NaBr, u otros complejantes, aunque el HgI_4^- conduce a complicaciones en la precipitación del mercurio elemental y el HI se oxida con gran facilidad.

La reacción (1.12), combina la acción de un ácido fuerte - que va a desplazar H_2S y la capacidad de formación de complejos estables en medio ácido de los iones bromuro con el Hg^{++} .

La bibliografía consultada (1.6), muestra que para la reacción de equilibrio siguiente:



el logaritmo decimal de la constante de equilibrio alcanza a 25 °C unos valores muy altos, como se indica en el Apartado 2 de esta Memoria.

Por consiguiente, y como resumen, este reactivo actúa así:



- i) El ácido separa el S^- del HgS , formando H_2S .
- ii) El anión complejante separa el Hg^{++} del HgS para formar halomercuriato.


Es evidente, que esta doble misión la puede realizar un único compuesto químico y este compuesto es el ácido HBr , por ser ácido fuerte de anión que compleja al mercurio (II), y por tanto la reacción que se producirá y que nosotros estudiaremos en nuestro trabajo, será la (1.8).

1.3. Ventajas e inconvenientes de la hidrometalurgia de los minerales de mercurio.

Evidentemente, los procesos hidrometalúrgicos aplicados a la obtención de metales presentan ventajas e inconvenientes cuando se les compara con los procedimientos, desde antiguo utilizados, - pirometalúrgicos, teniendo cada uno de ellos un ámbito de aplicación que queda limitado en función de una serie de circunstancias que son inherentes tanto al procedimiento utilizado, como a la preparación y caracteres intrínsecos del mineral que se trata de beneficiar. Así pues, creemos que la enumeración de esta serie de ventajas y desventajas sería tremendamente complicada y, como consecuencia, incompleta, si se tratase de hacer descendiendo al estudio de los múltiples procesos propuestos, y al gran número de minerales y materiales a que se pueden aplicar. Dicho esto, nuestro análisis se limitará a considerar aquellos aspectos comunes y generales que se ponen en juego al considerar la metalurgia del mercurio.

1.3.1. Ventajas.

Los métodos convencionales de obtención del mercurio por vía seca a partir de sus minerales se pueden dividir en dos etapas



bien diferenciadas: tostación de la mena y condensación de los gases que se producen en los hornos de tostación (ya sea horno de pⁱ sos o de fluidización), que contienen mercurio en forma de vapor.

En primer lugar, y tan sólo de considerar la primera etapa, es una ventaja de los procedimientos hidrometalúrgicos sobre los de vía seca, que se trabaja a temperatura ambiente o muy poco por encima de ella. Además, hemos de tener en cuenta que las menas de mercurio son, excepto en casos muy concretos, de un bajo contenido en mercurio, con lo que el rendimiento de la operación no es muy grande cuando la vía de beneficio es la seca, siendo entonces recomendable la húmeda.

Si se considera la segunda etapa, es decir, la de condensación del vapor, surgen otra serie de inconvenientes para la vía pirometalúrgica derivados de la posible liberación de las impurezas que acompañan al mercurio en la mena y de las pérdidas de metal que se ocasionan al formarse los llamados hollines. Estos problemas no se presentan en la vía húmeda puesto que no existe la etapa de condensación.

Es evidente que otra de las grandes ventajas es que se elimina la contaminación por los gases que salen del horno (SO_2 y vapor de mercurio) de la atmósfera.

Todos estos problemas aumentan cuando se incrementa el caudal de aire soplado en el horno, y esto es precisamente lo que ocurre en los procedimientos que modernamente se están desarrollando en Rusia en hornos de lecho fluidizado (1.34), (1.35), (1.36) y (1.37). Aunque la utilización de este tipo de hornos puede estar justificada por el hecho de que los minerales que se tratan son minerales complejos de Sb y Hg y este se obtiene como un subproducto de la metalurgia de aquel otro metal.



La vía húmeda comporta, además, otras ventajas, que son comunes a las hidrometalurgias de otros metales y que son las siguientes: obtención de metales más puros; la ganga permanece inatacada por los reactivos, mientras que en la vía seca se suele escorificar; que los problemas de corrosión no tienen importancia comparados con el deterioro que sufren los materiales refractarios de recubrimiento interior de los hornos pirometalúrgicos; que pueden funcionar a pequeña escala pudiendo, aun así, ser rentables, mientras que un proceso pirometalúrgico necesita trabajar a gran escala para ser rentable.

1.3.2. Desventajas.

Estas desventajas se pueden resumir en los siguientes puntos:

i) Instalaciones costosas, pues aparte de utilizarse normalmente equipos caros, el capital inmovilizado es grande y de lenta amortización.

ii) Se hace necesaria una trituración a tamaños muy finos para un ataque efectivo de la mena, ya que si no, ésta no queda liberada de la ganga.

iii) En algunos casos, se produce un consumo excesivo de reactivos, aunque si bien es verdad que los procesos de vía húmeda poseen en su mayoría la posibilidad de regeneración de estos reactivos. No obstante, es imposible reducir totalmente su consumo, ya que se producen pérdidas por reacción con la ganga y por otros conceptos, más o menos importantes, a lo largo del conjunto de operaciones que es necesario realizar; así baste citar como ejemplo el manejo de pulpas o su filtrado.

iv) Se requiere un control de las concentraciones muy preciso, sobre todo si se trata de realizar un ataque selectivo del mineral.

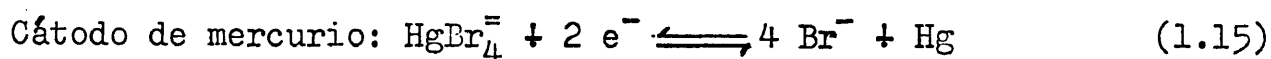
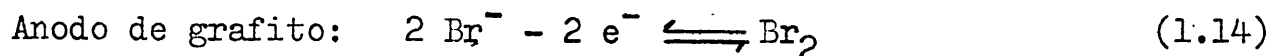
v) Necesaria purificación de aguas residuales antes de su-

vertido.

1.4. Objeto y plan de trabajo.

Los trabajos que se están desarrollando en la actualidad - en el Departamento de Metalurgia, lugar en el cual hemos realizado nuestros estudios, están relacionados , no ya con la lixiviación - del mineral de mercurio, sino que contemplan la obtención del me-
tal a partir del cinabrio siguiendo las etapas clásicas que confi-
guran cualquier proceso hidrometalúrgico, a saber, lixiviación, pu-
rificación de soluciones y precipitación del metal, al estado ele-
mental o combinado, según las necesidades de los mercados en cada-
momento.

Pues bien, en esencia el método completo que se propone pa-
la obtención del mercurio a partir de sus minerales, contempla la-
lixiviación del mineral con un reactivo ácido y complejante, en --
nuestro caso, el ácido bromhídrico. Una vez extraído de la mena el
metal y a partir de sus soluciones ya puras, este se precipita por
electrólisis en las correspondientes celdas electrolíticas. En es-
te proceso electrolítico se producen las siguientes reacciones:



Según las reacciones (1.14) y (1.15), es evidente que no -
es posible la regeneración del reactivo HBr, con lo que el proceso
no sería entonces, de una forma global, rentable. Este problema --
queda solucionado utilizando el gas sulfhídrico que se produce en-
la reacción de lixiviación, ya que se le hace reaccionar, en una e-
tapa adicional a las tres clásicas, con el electrólito empobrecido
en mercurio, pero que a su vez se ha enriquecido en las cubas elec-
trolíticas en bromo. La reacción que se produce entonces es la si-

guiente:



con lo que es posible la regeneración del reactivo lixiviante, pudiéndose utilizar, el ácido bromhídrico obtenido de esta forma, en el ataque de nuevo mineral.

Pues bien, en la presente Memoria se exponen tan sólo los resultados y conclusiones a que se llega con relación a la primera etapa, es decir, la lixiviación del cinabrio. Las demás etapas son objeto de otros estudios y Tesis Doctorales.

Así pues, el objeto de nuestro trabajo ha sido el de estudiar todos los aspectos que están relacionados con la termodinámica y la cinética de la reacción de ataque, de tal forma que podamos disponer de todas aquellas magnitudes que indican la posibilidad de realización de la reacción, así como su evolución con el tiempo. El cálculo de todas estas magnitudes nos permitirá de hecho, tener todos los datos necesarios para el posterior diseño del reactor donde será posible el ataque del cinabrio con proyección, además, industrial.

Para conseguir este objetivo se desarrolla, en los próximos Apartados, el siguiente Plan de trabajo:

- En primer lugar se realiza un estudio termodinámico de la reacción de lixiviación a varias temperaturas, con lo que se tendrá una primera información sobre la posibilidad de realización del ataque del cinabrio por el HBr.

- A continuación, se aborda el estudio cinético de la referida reacción con el fin de poder conocer la evolución del ataque con el tiempo de reacción en función de distintas variables tanto físicas como químicas. Se estudia pues primero, la influencia cualitativa de cada una de estas variables y a continuación su influencia cuantitativa, haciendo uso para esto último, de los dis-



tintos modelos cinéticos que también se desarrollan y de las ecuaciones matemáticas que los concretan. A partir de unos y otras, se obtienen las magnitudes cinéticas que son imprescindibles para el posible diseño de un reactor a escala industrial o como mínimo a escala piloto.



2. Estudio termodinámico de la reacción de lixiviación.

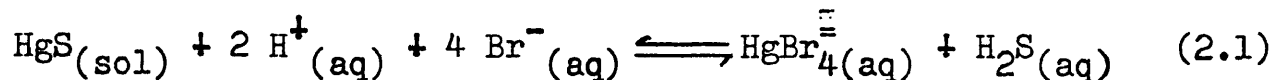
2.1. Introducción.

Para el diseño de un reactor, es bien sabido que hemos de disponer de la máxima información en los diferentes campos físico-químicos que están relacionados con la reacción o reacciones que se van a producir dentro de él. Recordemos también, que para el diseño de este reactor una de las preguntas que inicialmente hay que plantearse es: ¿Qué cambios de interés hemos de esperar que puedan ocurrir?. Evidentemente esta es una pregunta que solamente es ca-- paz de contestar quien conoce las magnitudes termodinámicas asociadas al sistema que se trata de estudiar.


La termodinámica suministra así dos fuentes importantes de información necesarias para el diseño: la extensión máxima posible de las reacciones que toman parte en nuestro proceso y el calor -- desprendido o absorbido durante él.

Mediante el cálculo de la constante de equilibrio a partir de las energías libres de las reacciones puede estimarse el rendimiento máximo en cuanto a los productos de reacción que cabe esperar si se alcanza el equilibrio. Mediante los calores de reacción-- obtenidos a partir de las entalpías podremos calcular así mismo la magnitud de los efectos caloríficos durante el proceso.

La reacción que se estudia para el ataque del sulfuro de -- mercurio recordemos que se formulaba de la siguiente forma:



aunque como es bien sabido, en fase acuosa existiría también el -- ión HS^- como consecuencia de los posibles equilibrios que se pue--



den establecer en este medio por la disociación del H_2S . Por no -- complicar la formulación del ataque, el ión reseñado no aparece en la reacción precedente (2.1).

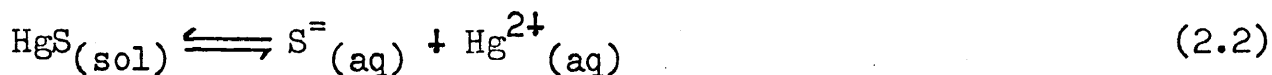
Al observar la reacción (2.1), se puede apreciar que para- vencer la tremenda insolubilidad del sulfuro de mercurio se debe - actuar mediante una acción combinada de un ácido fuerte sobre el a zufre del sólido y de un agente complejante sobre el mercurio, de- tal forma que el cinabrio podrá ser solubilizado.

El estudio termodinámico se ha dividido en varias partes, - correspondientes cada una de ellas respectivamente, con la insolu- bilidad del cinabrio, con la formación y disociación del ácido sul- fhídrico, con la acción complejante de los iones bromuro y por úl- timo, con el planteamiento conjunto de los tres hechos anteriores. En cada una de estas cuatro partes del presente Apartado se hace - un estudio para temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ó $298\text{ }^{\circ}\text{K}$) y para dos - temperaturas superiores: $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($323\text{ }^{\circ}\text{K}$) y $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($373\text{ }^{\circ}\text{K}$), de tal- forma, que se estudia también el efecto de la temperatura sobre la reacción química. Por último, se incluye la discusión correspon- - diente a los cálculos realizados.

2.2. Cálculo de las constantes de equilibrio con respecto a la so- lubilidad del sulfuro de mercurio rojo.

2.2.1. Temperatura de $298\text{ }^{\circ}\text{K}$.

Los datos consultados sobre la reacción siguiente de solu- bilidad del cinabrio:



son distintos según las fuentes de datos consultadas. Así, los valores a 25 °C van desde $1,00 \cdot 10^{-47}$ hasta $1,58 \cdot 10^{-54}$ ambos, entre otros, recopilados por Sillen (2.1) y sin ignorar los aportados por Helgeson (2.2), a saber $2,09 \cdot 10^{-54}$ y por el National Bureau of Standards (2.3), aunque hay que utilizar otros datos, de ----- $1,60 \cdot 10^{-53}$. De todos ellos nos quedaremos, por razones que posteriormente veremos, con los de Helgeson de $2,09 \cdot 10^{-54}$. Así pues

$$K^{(298)}_{(2.2)} = 2,09 \cdot 10^{-54} = 10^{-53,68}$$

Desde otro punto de vista, el calor que se pone en juego en la reacción (2.2), así como la variación de la entropía valen según Helgeson (2.2):

$$\Delta H^{(298)}_{(2.2)} = + 64.560 \text{ cal/mol. } (+ 62.700)$$

$$\Delta S^{(298)}_{(2.2)} = - 29,12 \text{ cal/mol.}^{\circ}\text{K } (- 30,90).$$

Los valores que se encuentran entre paréntesis son los deducidos a partir de los datos suministrados por el National Bureau of Standards (2.3).

Está claro, por otro lado, que la reacción (2.2) es muy endotérmica, con una variación de entalpía positiva y por lo tanto un calor de reacción negativo.

2.2.2. Temperaturas superiores a 298 °K.

En el caso de temperaturas superiores a la normal de refe-

rencia, 298 °K, Helgeson (2.2) nos suministra los datos que se desean. Así tenemos los siguientes valores:

$$K_{(2.2)}^{(323)} = 9,55 \cdot 10^{-51} = 10^{-50,02}$$

$$K_{(2.2)}^{(373)} = 5,62 \cdot 10^{-45} = 10^{-44,25}$$

Los valores anteriores serán los utilizados en cálculos posteriores aunque se indica el valor que recopila Sillen (2.1) a 100 °C y que es igual a $3,98 \cdot 10^{-44}$.

2.3. Cálculo de constantes de equilibrio con respecto a la formación y disociación del ácido sulfhídrico.

2.3.1. Temperatura de 298 °K.

La solución acuosa de ácido sulfhídrico dá lugar a la presencia en dicha solución de los iones H^+ , HS^- y $S^{=}$ y de la especie química H_2S , pudiendose establecer como es bien sabido entre todas estas especies químicas los siguientes equilibrios:



Los datos de que se dispone para estos tres equilibrios -- son múltiples en función de los números recopilados en la cita bibliográfica (2.1), ya que se suministran en este caso muchos valores como consecuencia del método, la temperatura y el medio utilizado para la determinación de las constantes que se buscan. No obs

tante y como hemos hecho hasta ahora, nos quedaremos con los valores que suministra Helgeson (2.2) para las reacciones (2.3) y ---- (2.4), calculandose por combinación de estos dos el de la reacción (2.5). Entre paréntesis aparecen además los suministrados por la cita (2.3).

$$K_{(2.3)}^{(298)} = 7,94 \cdot 10^{-13} = 10^{13,90} (8,67 \cdot 10^{12})$$

$$K_{(2.4)}^{(298)} = 9,77 \cdot 10^6 = 10^{6,99} (1,01 \cdot 10^7)$$

$$K_{(2.5)}^{(298)} = K_{(2.3)}^{(298)} \cdot K_{(2.4)}^{(298)} = 7,76 \cdot 10^{20} = 10^{20,89} (8,76 \cdot 10^{19})$$

Como se deduce de estos datos, son todas reacciones que se encuentran desplazadas en el sentido de la formación del ión HS^- o en su caso del gas H_2S disuelto en agua, esto claro, nos permite, en cualquiera de los casos, retirar iones $\text{S}^{=}$ del cinabrio, aumentando por este lado su solubilidad.

Desde otro punto de vista el balance en cuanto a entalpía y entropía para estas reacciones en condiciones estandar es:

$$\Delta H_o^{(298)}_{(2.3)} = - 13.300 \text{ cal/mol. } (- 12.200)$$

$$\Delta H_o^{(298)}_{(2.4)} = - 4.800 \text{ cal/mol. } (- 5.300)$$

$$\Delta H_o^{(298)}_{(2.5)} = \Delta H_o^{(298)}_{(2.3)} + \Delta H_o^{(298)}_{(2.4)} = - 18.100 \text{ cal/mol. } (- 17.400)$$

$$\Delta S_o^{(298)}_{(2.3)} = 19,0 \text{ cal/mol. } ^\circ\text{K } (18,05)$$

$$\Delta S_o^{(298)}_{(2.4)} = 15,9 \text{ cal/mol. } ^\circ\text{K } (14,00)$$

$$\Delta S^{\circ}_{(2.5)}^{(298)} = \Delta S^{\circ}_{(2.3)}^{(298)} + \Delta S^{\circ}_{(2.4)}^{(298)} = 34,90 \text{ cal/mol.}^{\circ}\text{K} (32,50)$$

Como se puede observar del estudio de estos datos, estamos en presencia de tres reacciones que desprenden calor a 25 °C, es decir, exotérmicas.

2.3.2. Temperaturas superiores a 298 °K.

Como en Apartados anteriores, los datos se toman de la cita bibliográfica (2.2) y son los siguientes:

$$K_{(2.3)}^{(323)} = 1,35 \cdot 10^{13} = 10^{13,13}$$

$$K_{(2.3)}^{(373)} = 6,03 \cdot 10^{11} = 10^{11,78}$$

$$K_{(2.4)}^{(323)} = 5,89 \cdot 10^6 = 10^{6,77}$$

$$K_{(2.4)}^{(373)} = 4,27 \cdot 10^6 = 10^{6,63}$$

$$K_{(2.5)}^{(323)} = 7,94 \cdot 10^{19} = 10^{19,90}$$

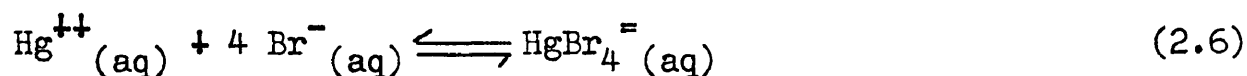
$$K_{(2.5)}^{(373)} = 2,57 \cdot 10^{18} = 10^{18,41}$$

Sillen (2.1), además, recopila para $K_{(2.4)}^{(323)}$ el valor de ---
 $4,90 \cdot 10^6$ y de $6,61 \cdot 10^6$ y para $K_{(2.3)}^{(323)}$ el valor de $2,69 \cdot 10^{12}$.

2.4. Cálculo de constantes de equilibrio con respecto a la formación de los bromomercuriados.

2.4.1. Temperatura de 298 °K.

En el presente Apartado se exponen los datos encontrados - sobre la reacción de formación del complejo $\text{HgBr}_4^{=}$ según la reacción siguiente:



Al contrario de lo que ha ocurrido con las reacciones precedentes, la disponibilidad de datos es mucho más reducida. Así Si llen (2.1), tan sólo suministra cuatro valores para la constante de equilibrio de la reacción (2.6). Estos valores están comprendidos entre $1,00 \cdot 10^{21}$ y $7,76 \cdot 10^{21}$, mientras que el valor que se puede deducir de los datos suministrados por el National Bureau of Standards (2.3) y que nosotros vamos a utilizar es:

$$K_{(2.6)}^{(298)} = 1,00 \cdot 10^{21} = 10^{21,00}$$

Este valor nos indica la extraordinaria estabilidad del complejo $\text{HgBr}_4^{=}$ que hace que la solubilidad del cinabrio en un medio ácido con iones bromuro pueda favorecerse apreciablemente.

Por otro lado, la reacción (2.6) es, según los datos que se indican a continuación, muy exotérmica:

$$\Delta H_{(2.6)}^{(298)} = - 27.700 \text{ cal/mol. } (- 27.900)$$

$$\Delta S_{(2.6)}^{(298)} = 2,90 \text{ cal/mol.}^{\circ}\text{K } (3,00)$$

Los datos anteriores se han obtenido de la cita (2.1) y los enmarcados entre paréntesis de la cita bibliográfica (2.3).

2.4.2. Temperaturas superiores a 298 °K.

Para temperaturas superiores a la de referencia no se dispone de datos en cuanto a la reacción (2.6). Ahora bien, la dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura es la siguiente:

$$\log K_T = \log K_{Tr} - \frac{\Delta H^\circ_{Tr}}{2,30.R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{Tr} \right) - \frac{1}{2,30.R.T} \int_{Tr}^T \Delta C_p^\circ(T) dT + \frac{1}{2,30.R} \int_{Tr}^T \Delta C_p^\circ(T) d \ln T \quad (2.7)$$

en la que ΔH° e ΔC_p° son, respectivamente, la entalpía estandar y la capacidad calorífica estandar a presión constante para la reacción considerada, R es la constante de los gases, K la constante de equilibrio, T la temperatura a la que se quiere calcular la constante de equilibrio y Tr la temperatura de referencia (normalmente 298 °K). Para la mayoría de las reacciones que contemplan especies en solución acuosa, las integrales de (2.7) no se pueden calcular con mucha exactitud porque no es fácil disponer de las funciones de capacidad calorífica. Por esto, es frecuente suponer que ΔC_p° es constante o cero en el momento de calcular estas integrales. Así y sobre todo en márgenes pequeños de temperatura, como es nuestro caso concreto, el error que se comete es despreciable. Con este supuesto la ecuación (2.7) se puede escribir de la siguiente forma:

$$\log K_T = \log K_{Tr} - \frac{\Delta H^\circ_{Tr}}{2,30.R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{Tr} \right) \quad (2.8)$$

Haciendo pues, uso de esta ecuación (2.8) y admitiendo por tanto la aproximación antes indicada, encontramos en función de --



los datos a 25 °C, los siguientes a 50 y 100 °C:

$$K_{(2.6)}^{(323)} = 2,69 \cdot 10^{19} = 10^{19,43}$$

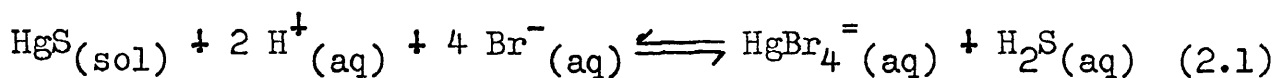
$$K_{(2.6)}^{(373)} = 8,31 \cdot 10^{16} = 10^{16,92}$$

Es decir, que conforme aumenta la temperatura y tal como - era de esperar para una reacción exotérmica, disminuye la constante de equilibrio para la formación del complejo $\text{HgBr}_4^{=}$.

2.5. Estimación de los datos relativos al ataque del cinabrio con los iones H^+ y Br^- .

2.5.1. Temperatura de 298 °K.

Se trata ahora de encontrar los datos termodinámicos relativos a la acción simultánea de los iones H^+ y Br^- sobre el HgS , - es decir, los datos referentes a la reacción (2.1) que como recordaremos se escribe de la siguiente forma:



A la reacción (2.1) se llega combinando entre sí (concretamente sumando algebraicamente) las reacciones (2.2), (2.5) y (2.6) con lo que entonces

$$K_{(2.1)}^{(298)} = K_{(2.2)}^{(298)} \cdot K_{(2.5)}^{(298)} \cdot K_{(2.6)}^{(298)} = 1,62 \cdot 10^{-12} = 10^{-11,79}$$

Además las variaciones de entalpía y entropía a esta temperatura son las siguientes:



$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ}_{(2.1)}(298) &= \Delta H^{\circ}_{(2.2)}(298) + \Delta H^{\circ}_{(2.5)}(298) + \Delta H^{\circ}_{(2.6)}(298) = + 18.760 \text{ cal/mol.} \\ \Delta S^{\circ}_{(2.1)}(298) &= \Delta S^{\circ}_{(2.2)}(298) + \Delta S^{\circ}_{(2.5)}(298) + \Delta S^{\circ}_{(2.6)}(298) = 8,68 \text{ cal/mol.}^{\circ}\text{K.} \end{aligned}$$

Es decir, reacción que en principio no se encuentra termodinámicamente favorecida y que por otra parte necesita un aporte de calor para su realización, pues es endotérmica.

2.5.2. Temperaturas superiores a 298 °K.

De igual forma que se operó en el Apartado anterior 2.5.1. nada más que con la diferencia de que se hace uso de los datos encontrados a 50 y 100 °C, se llega a los siguientes valores para la constante de equilibrio de la reacción (2.1):

$$\begin{aligned} K^{(323)}_{(2.1)} &= 2,04 \cdot 10^{-11} = 10^{-10,69} \\ K^{(373)}_{(2.1)} &= 1,20 \cdot 10^{-9} = 10^{-8,92} \end{aligned}$$

es decir, que conforme aumenta la temperatura aumenta la tendencia a producirse de la reacción, aunque como se observa y en principio está desplazada hacia la izquierda, aun a 100 °C.

2.5.3. Influencia en el ataque de los iones H^+ y Br^- .

Conviene sentar nuevamente, que la disolución del cinabrio sólo es posible cuando se emplea un pH adecuado en presencia de aniones formadores de complejos muy estables con el mercurio. Ocurre lo mismo si se emplea un ácido fuerte que tiende a separar el azufre del cinabrio como H_2S , al mismo tiempo que el anión del ácido forma un complejo muy estable con los iones Hg^{++} . Este ácido fuerte de anión complejante puede ser evidentemente y según lo ex-



puesto hasta el momento el ácido bromhídrico, HBr.

Se ha visto, según el análisis termodinámico, que la actividad de los iones hidronio juega un importante papel en la posible solubilización del HgS. También se ha visto que la actividad de bromuros juega, no ya un papel importante, sino importantísimo, ya que en la reacción (2.1) toman parte cuatro bromuros por cada dos iones hidronio. Por esta razón, se va a examinar la:

- Influencia del pH en la solubilidad del cinabrio.
- Influencia del pBr en la solubilidad del HgS.
- Influencia del pH y pBr conjuntamente.

2.5.3.a. Influencia de la actividad de los iones H^+ .

Para un ácido como el H_2S que se disocia en dos etapas, se tienen las siguientes expresiones:

$$a_{HS^-} \cdot a_{H^+} / a_{H_2S} = 1/K^{(298)}_{(2.4)} = 10^{-6,99} \quad (2.9)$$

$$a_{S^{2-}} \cdot a_{H^+} / a_{HS^-} = 1 / K^{(298)}_{(2.3)} = 10^{-13,90} \quad (2.10)$$

y multiplicando la expresión (2.9) por la (2.10) resulta:

$$a_{S^{2-}} \cdot a_{H^+}^2 / a_{H_2S} = 1 / K^{(298)}_{(2.5)} = 10^{-20,89} \quad (2.11)$$

Desde otro punto de vista, se puede decir que la solubilidad de un sulfuro se puede medir por la actividad del catión que libera en solución, en este caso, $a_{Hg^{++}} = \text{solubilidad} = S$.

Cuando se disuelve un sulfuro, por poco que sea, en la solución acuosa existirán las especies iónicas S^{2-} , HS^- y H_2S y habrá tanto Hg^{++} disuelto como la suma de todas las especies iónicas que forma el azufre, entonces tendremos que:

$$S = a_{\text{Hg}^{++}} = a_{\text{S}^{=}} + a_{\text{HS}^{-}} + a_{\text{H}_2\text{S}} \quad (2.12)$$

En esta expresión (2.12), se pueden sustituir las actividades de HS^{-} y H_2S en función de la actividad del $\text{S}^{=}$ haciendo uso de las relaciones (2.10) y (2.11), según:

$$a_{\text{HS}^{-}} = a_{\text{S}^{=}} \cdot a_{\text{H}^{+}} \cdot 10^{13,90} \quad (2.13)$$

$$a_{\text{H}_2\text{S}} = a_{\text{S}^{=}} \cdot a_{\text{H}^{+}}^2 \cdot 10^{20,89} \quad (2.14)$$

quedando la expresión (2.12) de la siguiente manera:

$$S = a_{\text{Hg}^{++}} = a_{\text{S}^{=}} + a_{\text{S}^{=}} \cdot a_{\text{H}^{+}} \cdot 10^{13,90} + a_{\text{S}^{=}} \cdot a_{\text{H}^{+}}^2 \cdot 10^{20,89} \quad (2.15)$$

y sacando factor común en (2.15) a la $a_{\text{S}^{=}}$ y multiplicando ambos miembros por $a_{\text{Hg}^{++}}$ nos queda:

$$S^2 = a_{\text{Hg}^{++}}^2 = a_{\text{S}^{=}} \cdot a_{\text{Hg}^{++}} (1 + a_{\text{H}^{+}} \cdot 10^{13,90} + a_{\text{H}^{+}}^2 \cdot 10^{20,89}) \quad (2.16)$$

tomando en el segundo miembro de (2.16) para el producto $a_{\text{S}^{=}} \cdot a_{\text{Hg}^{++}}$ el valor de $10^{-53,68}$, que es el producto de solubilidad del HgS a 25 °C, se tiene:

$$S = 10^{-26,84} \sqrt{1 + a_{\text{H}^{+}} \cdot 10^{13,90} + a_{\text{H}^{+}}^2 \cdot 10^{20,89}} \quad (2.17)$$

Así pues, el desplazamiento del azufre de un sulfuro mediante un ácido únicamente, obedece a la temperatura de 298 °K, a la relación (2.17). A las temperaturas de 50 y 100 °C se obtiene de la misma forma las relaciones que a continuación se exponen:

$$\text{a } 50 \text{ °C: } S = 10^{-25,01} \sqrt{1 + a_{\text{H}^{+}} \cdot 10^{13,13} + a_{\text{H}^{+}}^2 \cdot 10^{19,90}} \quad (2.18)$$

$$a_{100\text{ }^{\circ}\text{C}}: S = 10^{-22,12} \sqrt{1 + a_{\text{H}^+} \cdot 10^{11,78} + a_{\text{H}^+}^2 \cdot 10^{18,41}} \quad (2.19)$$

Cuando el sulfuro es muy insoluble, como en nuestro caso,-- además de la acción de un ácido fuerte, es necesario el concurso -- de otra reacción paralela, bien sea oxidante o reductora o bien -- sea complejante.

Para ver como varía la solubilidad, S, del cinabrio con el pH, se pueden dar valores a la a_{H^+} de las ecuaciones (2.17), ---- (2.18) y (2.19) y calcular en cada caso S. Estos cálculos se muestran en la Tabla 2.1 y su representación gráfica en la Figura 2.1.

2.5.3.b. Influencia de la actividad de los iones Br^- .

Tomando como complejantes los iones bromuro, podremos poner a 25 $^{\circ}\text{C}$ que:

$$a_{\text{Hg}^{++}} \cdot a_{\text{Br}^-}^4 / a_{\text{HgBr}_4} = 1 / K_{(2.6)}^{(298)} = 10^{-21,00} \quad (2.20)$$

La solubilidad del HgS será la suma de todas las especies iónicas en solución que contengan mercurio, o sea:

$$S = a_{\text{Hg}^{++}} + a_{\text{HgBr}_4} \quad (2.21)$$

Si en la expresión (2.20) despejamos a_{HgBr_4} se tiene:

$$a_{\text{HgBr}_4} = a_{\text{Hg}^{++}} \cdot a_{\text{Br}^-}^4 \cdot 10^{21,00} \quad (2.22)$$

y sustituyendo en la ecuación (2.21) se tiene:

$$S = a_{\text{Hg}^{++}} + a_{\text{Hg}^{++}} \cdot a_{\text{Br}^-}^4 \cdot 10^{21,00} \quad (2.23)$$



Tabla 2.1

Variación de la solubilidad del cinabrio con el pH a 25, -
50 y 100 °C.

a_{H^+}	pH	$-\log (S) = -\log (a_{Hg^{++}})$		
		25 °C	50 °C	100 °C
10^2	-2	14,40	13,06	10,92
10^1	-1	15,40	14,06	11,92
10^0	0	16,39	15,06	12,91
10^{-1}	1	17,39	16,06	13,91
10^{-2}	2	18,39	17,06	14,91
10^{-3}	3	19,39	18,06	15,91
10^{-4}	4	20,39	19,06	16,91
10^{-5}	5	21,39	20,06	17,91
10^{-6}	6	22,37	21,06	18,91
10^{-7}	7	23,24	21,84	19,65
10^{-8}	8	23,87	22,43	20,22
10^{-10}	10	24,89	23,44	21,23
10^{-12}	12	25,89	24,43	22,02
10^{-14}	14	26,71	24,98	22,12

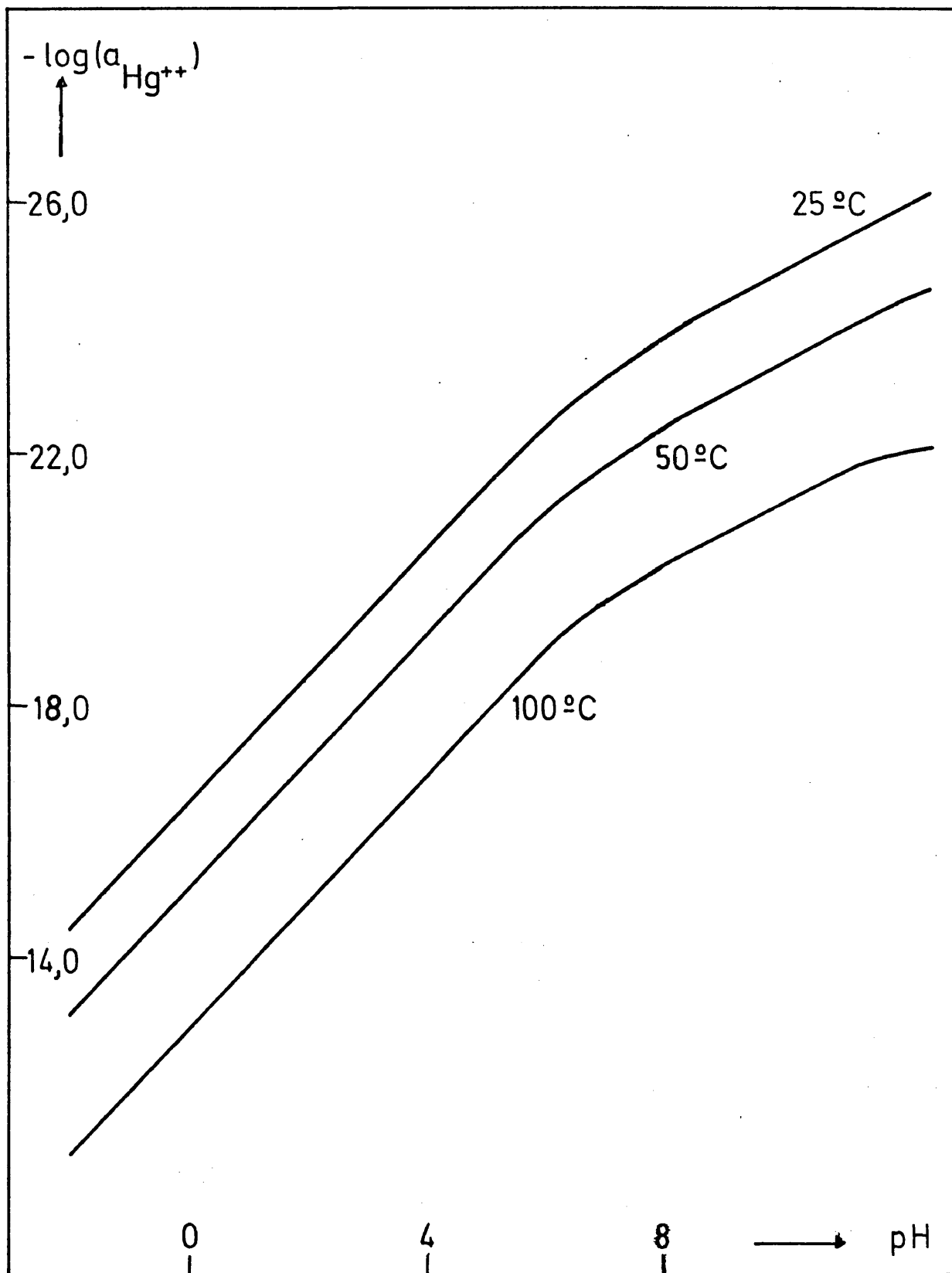


Figura 2.1.- Variación de la solubilidad del cinabrio con el pH a 25, 50 y 100 °C.



Sacando factor común a la actividad de ión mercurio y multiplicando ambos miembros por la actividad de todas las especies iónicas de azufre equivalentes al Hg^{++} que proporciona el sulfuro, resulta:

$$S^2 = P_{\text{HgS}} \left(1 + a_{\text{Br}^-}^4 \cdot 10^{21.00} \right) \quad (2.24)$$

donde P_{HgS} es el producto de solubilidad del HgS a 25 °C, quedando finalmente:

$$S = 10^{-26.84} \sqrt{1 + a_{\text{Br}^-}^4 \cdot 10^{21.00}} \quad (2.25)$$

De igual forma, se obtiene para las temperaturas de 50 y 100 °C, las dos expresiones siguientes:

$$\text{a } 50 \text{ °C: } S = 10^{-25.01} \sqrt{1 + a_{\text{Br}^-}^4 \cdot 10^{19.43}} \quad (2.26)$$

$$\text{a } 100 \text{ °C: } S = 10^{-22.12} \sqrt{1 + a_{\text{Br}^-}^4 \cdot 10^{16.92}} \quad (2.27)$$

Las expresiones (2.25) a (2.27) nos expresan entonces como varía la solubilidad del HgS en presencia de los iones complejantes Br^- a las tres temperaturas indicadas. Analogamente a como se calculó y representó la estabilidad del HgS frente a la acción de los ácidos, en la Tabla 2.2 y en la Figura 2.2, se expone la solubilidad del cinabrio frente a la actividad de iones bromuro expresada como $(-\log a_{\text{Br}^-} = \text{pBr})$.

2.5.3.c. Influencia simultánea de la actividad de los iones H^+ y Br^- .

Se considera a continuación la solubilidad del cinabrio en soluciones ácidas y en presencia de aniones del ácido que forman complejos captadores del mercurio del sulfuro.

Tabla 2.2

Variación de la solubilidad del cinabrio con el pBr a 25,-
50 y 100 °C.

a_{Br^-}	pBr	$-\log (S) = -\log (a_{\text{Hg}^{++}})$		
		25 °C	50 °C	100 °C
10^2	-2	12,34	11,30	9,66
10^1	-1	14,34	13,30	11,66
10^0	0	16,34	15,30	13,66
10^{-1}	1	18,34	17,30	15,66
10^{-2}	2	20,34	19,30	17,66
10^{-3}	3	22,34	21,29	19,66
10^{-4}	4	24,34	23,29	21,64
10^{-5}	5	26,32	24,96	22,12
10^{-6}	6	26,84	25,01	22,12
10^{-7}	7	26,84	25,01	22,12
10^{-14}	14	26,84	25,01	22,12

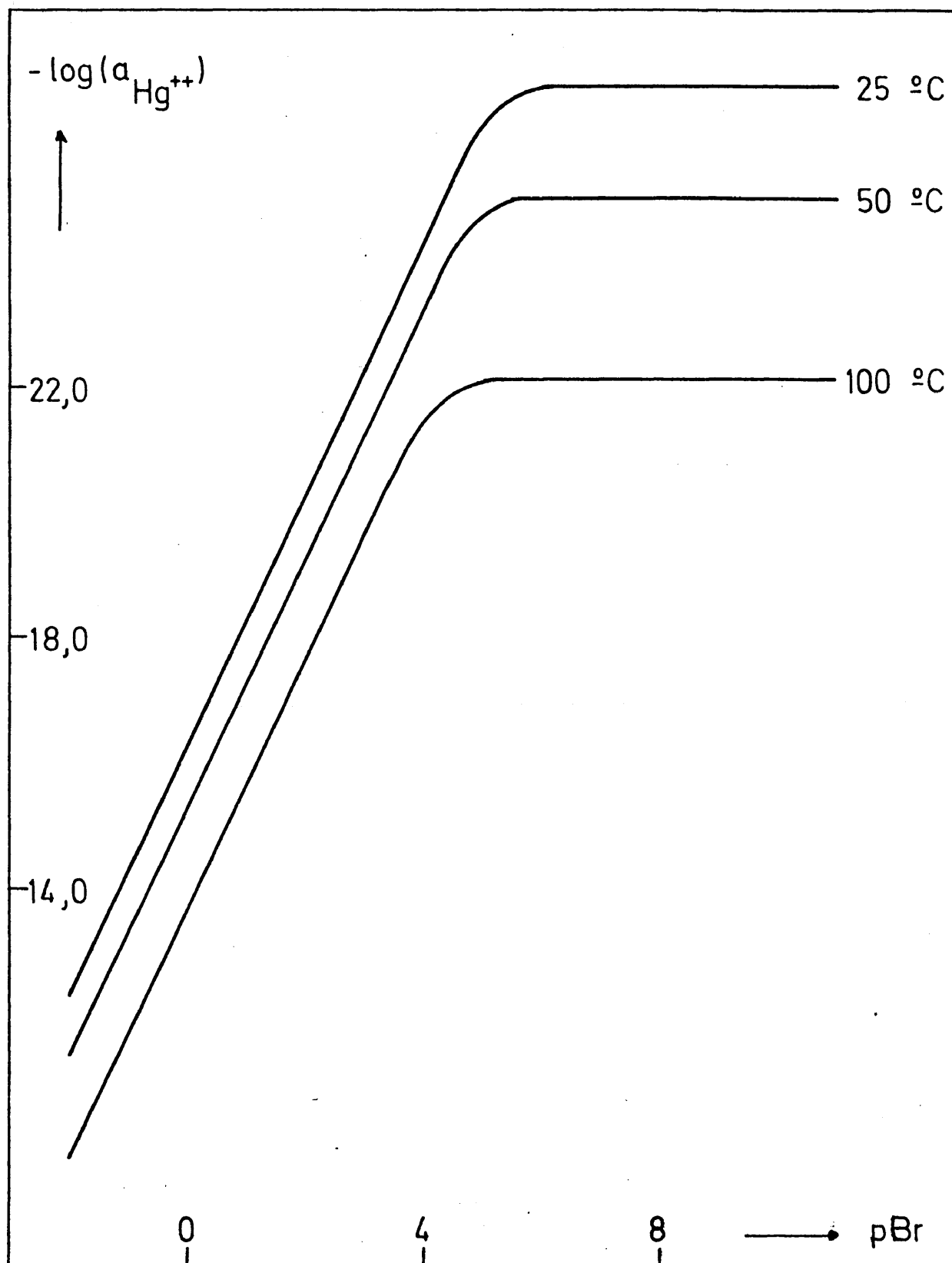


Figura 2.2.- Variación de la solubilidad del cinabrio con el pBr a 25, 50 y 100 °C.



Para ello multiplicamos entre sí las ecuaciones:

$$S = a_{S^{2-}} (1 + a_{H^+} \cdot 10^{13,90} + a_{H^+}^2 \cdot 10^{20,89}) \quad (2.28)$$

$$S = a_{Hg^{++}} (1 + a_{Br^-}^4 \cdot 10^{21,00}) \quad (2.29)$$

El término $a_{S^{2-}} \cdot a_{Hg^{++}}$, se sustituye por el producto de solubilidad del sulfuro de mercurio y se extrae la raíz cuadrada resultando:

$$S = 10^{-26,84} \sqrt{(1 + a_{H^+} \cdot 10^{13,90} + a_{H^+}^2 \cdot 10^{20,89})(1 + a_{Br^-}^4 \cdot 10^{21,00})} \quad (2.30)$$

expresión esta que nos muestra, a 25 °C, la solubilidad del sulfuro de mercurio en presencia de una solución ácida y al mismo tiempo complejante de iones bromuro.

Para las temperaturas de 50 y 100 °C, basta sustituir las constantes correspondientes a la temperatura de 25 °C por sus valores respectivos a las nuevas dos temperaturas, resultando entonces:

$$\text{a } 50 \text{ } ^\circ\text{C: } S = 10^{-25,01} \sqrt{(1 + a_{H^+} \cdot 10^{13,13} + a_{H^+}^2 \cdot 10^{19,90})(1 + a_{Br^-}^4 \cdot 10^{19,43})} \quad (2.31)$$

$$\text{a } 100 \text{ } ^\circ\text{C: } S = 10^{-22,12} \sqrt{(1 + a_{H^+} \cdot 10^{11,78} + a_{H^+}^2 \cdot 10^{18,41})(1 + a_{Br^-}^4 \cdot 10^{16,92})} \quad (2.32)$$

A continuación se procede para cada pH a dar valores a la actividad de los bromuros. Esto se hace para cada una de las tres temperaturas elegidas, resultando los datos que se reflejan en las tablas 2.3 a 2.5 y su representación gráfica en las figuras 2.3 a 2.5.



Tabla 2.3

Variación de la solubilidad del cinabrio con el pH y el --
pBr a 25 °C.

pBr	a_{Br^-}	$-\log (S) = -\log (a_{\text{Hg}^{++}})$			
		pH = -1	pH = 0	pH = 1	pH = 2
-1	10^1	2,89	3,89	4,89	5,89
0	10^0	4,89	5,89	6,89	7,89
1	10^{-1}	6,89	7,89	8,89	9,89
2	10^{-2}	8,89	9,89	10,89	11,89
3	10^{-3}	10,89	11,89	12,89	13,89
4	10^{-4}	12,89	13,89	14,89	15,89
5	10^{-5}	14,87	15,87	16,87	17,87
6	10^{-6}	14,87	15,87	16,87	17,87
.
14	10^{-14}	15,39	16,39	17,39	18,39



Tabla 2.4

Variación de la solubilidad del cinabrio con el pH y el --
pBr a 50 °C.

pBr	a_{Br^-}	$-\log (S) = -\log (a_{\text{Hg}^{++}})$			
		pH = -1	pH = 0	pH = 1	pH = 2
-1	10^1	2,34	3,34	4,34	5,34
0	10^0	4,34	5,34	6,34	7,34
1	10^{-1}	6,34	7,34	8,34	9,34
2	10^{-2}	8,34	9,34	10,34	11,34
3	10^{-3}	10,34	11,34	12,34	13,34
4	10^{-4}	12,34	13,34	14,34	15,34
5	10^{-5}	14,01	15,01	16,01	17,01
6	10^{-6}	14,06	15,06	16,06	17,06
.
14	10^{-14}	14,06	15,06	16,06	17,06



Tabla 2.5

Variación de la solubilidad del cinabrio con el pH y el --
pBr a 100 °C.

pBr	a_{Br^-}	$-\log(S) = -\log(a_{\text{Hg}^{++}})$			
		pH = -1	pH = 0	pH = 1	pH = 2
-1	10^1	1,45	2,45	3,45	4,45
0	10^0	3,45	4,45	5,45	6,45
1	10^{-1}	5,45	6,45	7,45	8,45
2	10^{-2}	7,45	8,45	9,45	10,45
3	10^{-3}	9,45	10,45	11,45	12,45
4	10^{-4}	11,43	12,43	13,43	14,43
5	10^{-5}	11,91	12,91	13,91	14,91
6	10^{-6}	11,91	12,91	13,91	14,91
.
14	10^{-14}	11,91	12,91	13,91	14,91

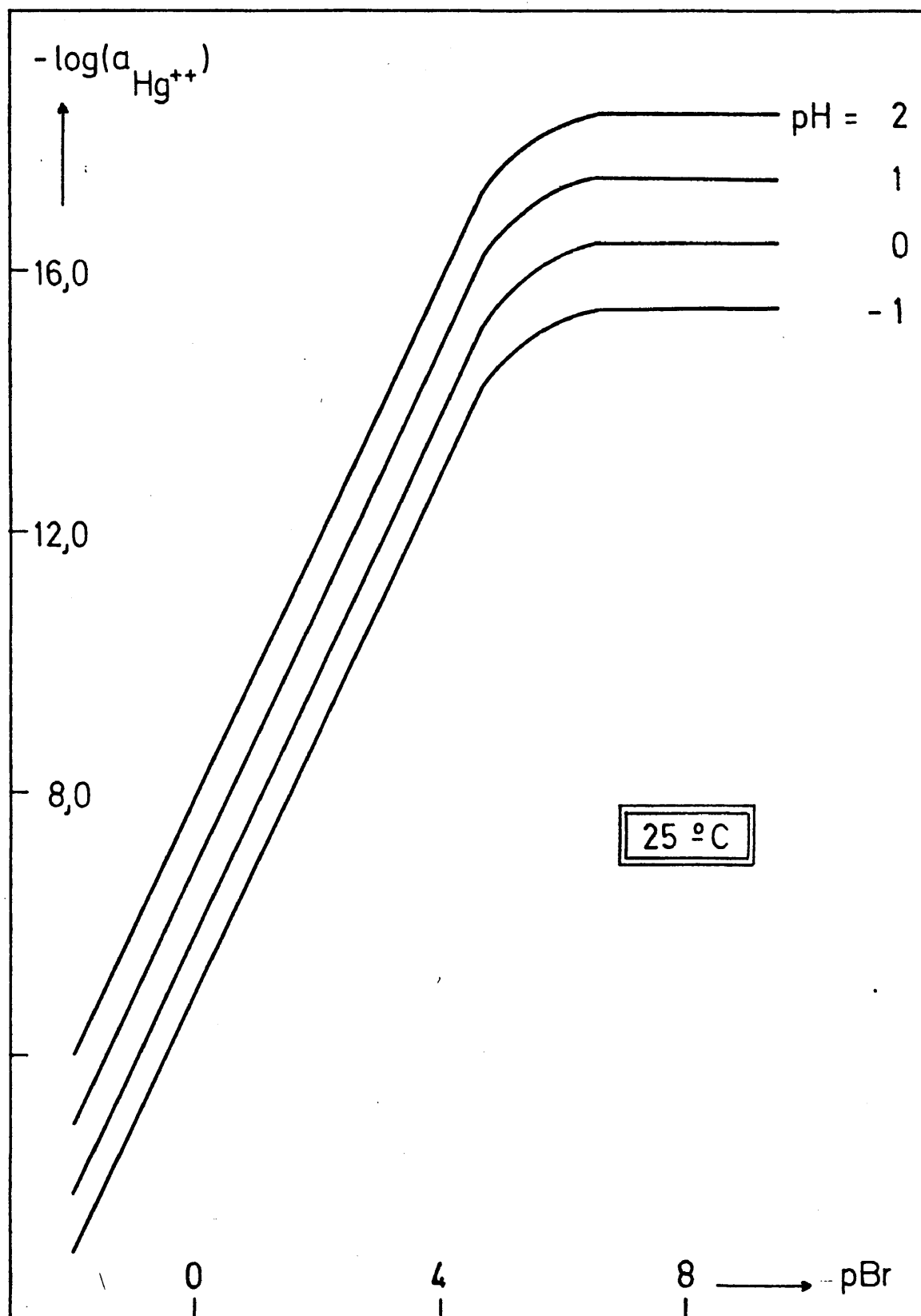


Figura 2.3.- Variación de la solubilidad del cinabrio con el pH y pBr a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

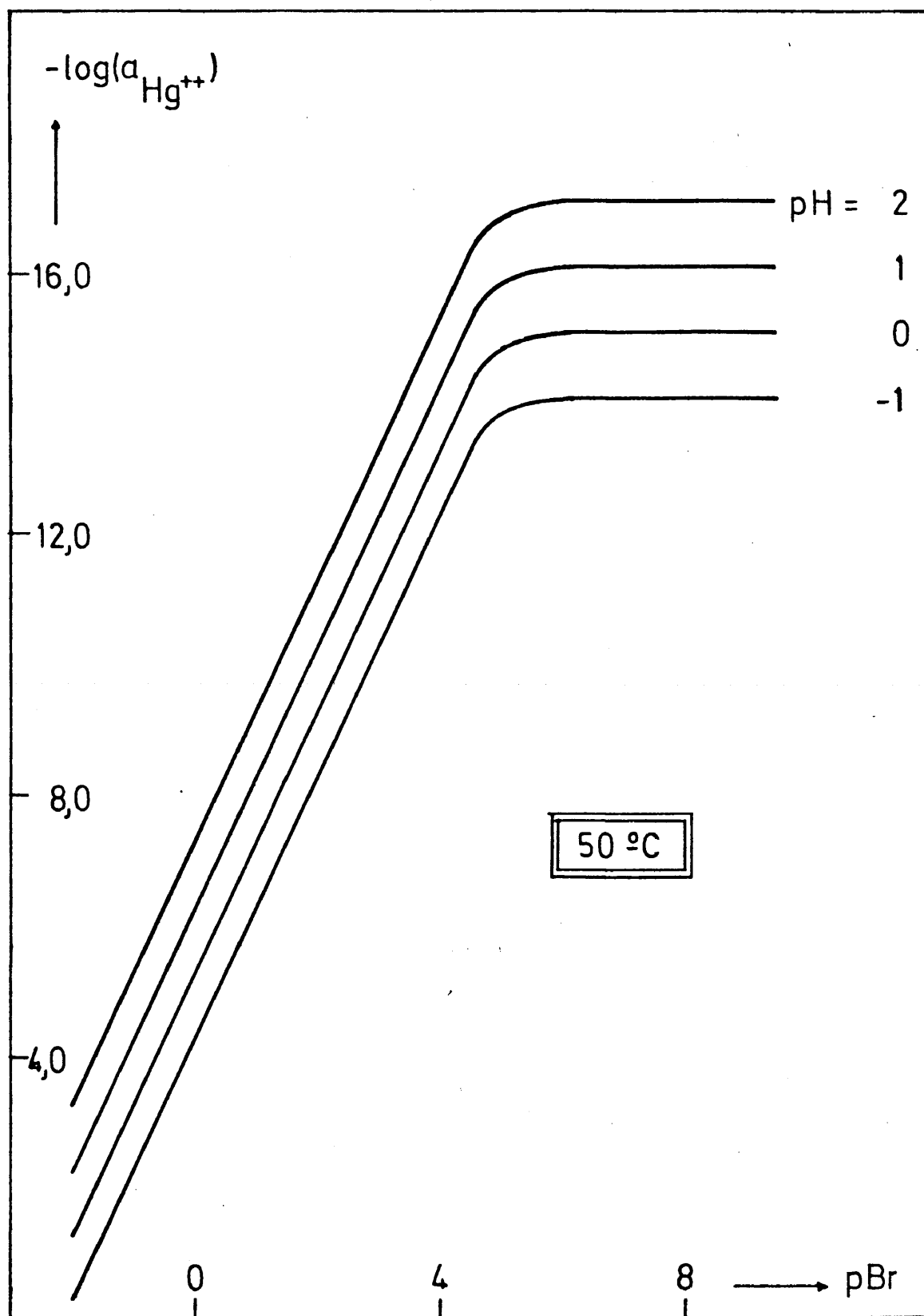


Figura 2.4.- Variación de la solubilidad del cinabrio con el pH y pBr a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

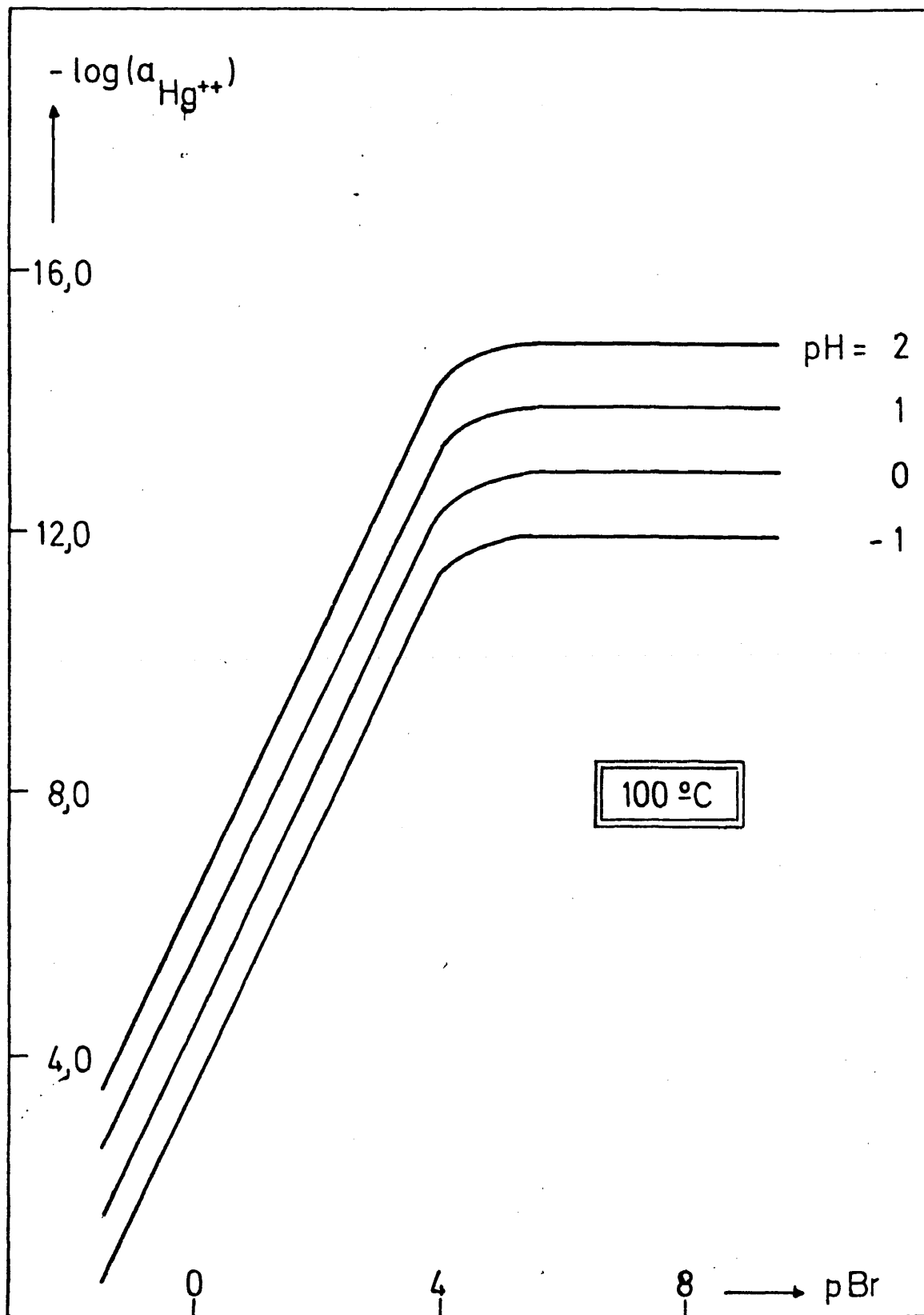


Figura 2.5.- Variación de la solubilidad del cinabrio con el pH y pBr a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.



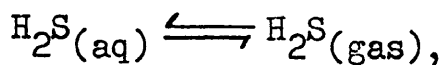
Como se ve, no se representan curvas a pH mayores que dos; la razón es que en dichas condiciones se produce la precipitación de compuestos de mercurio, oxígeno y bromo, es decir, oxibromuros de mercurio.

2.6. Discusión de los datos termodinámicos.

En definitiva con todo el tratamiento termodinámico expuesto, se pretendía llegar a calcular las magnitudes y constantes asociadas a la reacción global (2.1). De su estudio se demuestra que debido al valor de su constante de equilibrio, a saber, $1,62 \cdot 10^{-12}$ la reacción no se encuentra favorecida termodinamicamente en el sentido de la lixiviación del cinabrio. Ahora bien, no hemos de perder de vista el hecho de que se trata de una reacción que al considerarla en el sentido indicado, desprende un gas continuamente, pudiéndose decir que se trata de una reacción irreversible y como es lógico suponer, el grado de irreversibilidad va a jugar un papel importantísimo en el hecho de que la reacción sea posible.

En este sentido se han de considerar dos aspectos del problema que hasta el momento no se habían mencionado y que son los siguientes:

i) El equilibrio que se establece entre el ácido sulfhídrico acuoso y el mismo ácido al estado gaseoso, es decir,



está desplazado hacia la derecha, aunque si bien es cierto, que en muy pequeña extensión. Así, Helgeson (2.2) indica que a 25, 50 y 100 °C, la constante para el anterior equilibrio vale respectivamente, (9,77; 15,85; y 26,92), lo que nos indica que el H_2S disuelto en agua tiene tendencia a pasar al estado gaseoso y por lo tanto a desprenderse y desplazar la reacción de forma irreversible en el sentido que nos interesa.

ii) También es conocido que normalmente las sustancias gaseosas disminuyen su solubilidad en agua cuando aumenta la temperatura y el H_2S no es, precisamente en este sentido, una excepción.- Esto, evidentemente, supone que la reacción (2.1) se verá adicionalmente favorecida por un aumento de la temperatura que hace que a parte de que las constantes de equilibrio sean más favorables, - la solubilidad del H_2S disminuya y la irreversibilidad del proceso se alcance más rápidamente, pues se satura antes la solución.

Por otro lado, es interesante observar que a partir de la expresión de la constante de equilibrio de la reacción (2.1):

$$K_{(2.1)}^{(T)} = \frac{a_{HgBr_4} \cdot a_{H_2S}}{a_{HgS} \cdot a_{Br^-}^4 \cdot a_{H^+}^2}$$

al despejar la actividad del bromomercuriato y sabiendo que a_{HgS} es la unidad, encontramos que

$$a_{HgBr_4} = K_{(2.1)}^{(T)} \cdot a_{Br^-}^4 \cdot a_{H^+}^2 / a_{H_2S}$$

es decir, que aunque K sea baja, en el momento que las actividades de los iones Br^- e iones H^+ aumentan por encima de la unidad, al estar elevadas a cuatro y dos respectivamente, rápidamente aumenta la actividad del $HgBr_4^{=}$ en solución y esto, sin tener en cuenta el coeficiente de actividad para esta especie iónica, se refleja en un gran peso de mercurio disuelto. Por otra parte, a medida que -- disminuye la actividad del H_2S , al elevar la temperatura, también se contribuye a que aumente la actividad del ión $HgBr_4^{=}$. Resumiendo, es necesario alcanzar grandes actividades de Br^- y H^+ en solución si se quiere que la reacción transcurra con buen rendimiento. Esto, en otro sentido, se confirma cinéticamente tal como se advierte de las condiciones de ataque que se han ensayado y que se reflejan en el Apartado 3 de esta Memoria.

Se vió anteriormente que para la reacción (2.1) el balance



entálpico resultaba positivo, concretamente era de 18.760 cal/mol, es decir, estamos en presencia de una reacción endotérmica y esto nos indica que el calentamiento del sistema reaccionante favorece la lixiviación del cinabrio con HBr.

De los datos que se reflejan en la Figura 2.1, se ve que - empleando solamente un ácido en la lixiviación del cinabrio, que - en el mejor de los casos sea tan fuerte que permita una actividad de hidrogeniones equivalentes a $\text{pH} = -1$, la cantidad de mercurio en solución sería, admitiendo que el coeficiente de actividad para el Hg^{++} fuese la unidad (con lo que no se cometería error apreciable, pues las concentraciones de mercurio son muy bajas), del orden de $7,96 \cdot 10^{-14}$ g./l. a 25 °C y de $2,40 \cdot 10^{-10}$ g./l. a 100 °C. Es decir, la acción aislada de este ácido, por muy fuerte y concentrado que sea, sobre el cinabrio es ineficaz.

En el caso de la Figura 2.2, pero considerando ahora una - disolución de iones bromuro con una actividad equivalente a un pBr de -1, el mercurio en solución, admitiendo el mismo supuesto de igualdad entre concentración y actividad, sería a 25 °C de ----- $9,14 \cdot 10^{-13}$ g./l. y a 100 °C de $4,38 \cdot 10^{-10}$ g./l., es decir, estamos en unas circunstancias parecidas a las del caso anterior: los bromuros por sí solos no lixiviarán al HgS a temperaturas inferiores a 100 °C.

Pero, ¿ qué ocurre con la acción combinada de ambos iones- Br^- y H^+ ? . Pues según se deduce de los datos representados en las Figuras 2.3 a 2.5, cuando las actividades de Br^- y H^+ equivalen -- respectivamente a $\text{pBr} = -1$ y $\text{pH} = -1$, a 25 °C la solubilidad del - mercurio es igual a 0,26 g./l. y a 100 °C vale 7,10 g./l.. Es de-- cir, la acción combinada de ambos iones hace que ya sí sea posible la lixiviación del sulfuro de mercurio rojo.

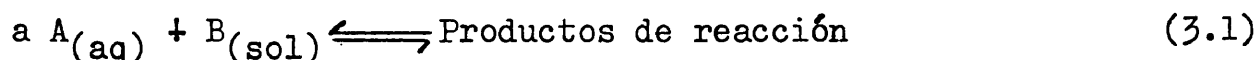


3. Estudio cinético de la reacción de lixiviación.

3.1. Estudio generalizado sobre la cinética de las reacciones sólido-fluido no catalizadas.

3.1.1. Introducción.

El ataque del sulfuro de mercurio por el ácido bromhídrico, es una reacción heterogénea sólido-fluido, concretamente sólido-líquido, que no está catalizada y que responde al esquema general siguiente:



Esta reacción tiene lugar de una forma usual en la industria metalúrgica y sobre todo en la hidrometalurgia, pues es muy común el ataque de minerales que contienen al metal en forma sólida, por distintos reactivos de tipo químico y líquidos, normalmente soluciones acuosas ácidas o básicas. Así, entre otras, se pueden citar las reacciones de lixiviación por soluciones acuosas de ácido sulfúrico de minerales oxidados de cobre, el ataque del oro nativo por disoluciones acuosas de cianuro, la disolución del uranio que se encuentra en minerales con ganga básica por medio de soluciones que tienen este mismo carácter básico, la lixiviación de minerales que contienen al cobre al estado elemental con disoluciones acuosas de amoníaco y en fin toda una serie de reacciones que no es el momento aquí de reseñar.

Como es fácil suponer todas estas reacciones de tipo heterogéneo son generalmente muy complejas y su estudio, aun siendo profundo, no permite en muchos casos descifrar y poner de manifiesto el mecanismo íntimo del proceso.

En estos sistemas que nos proponemos estudiar, hay que con-



siderar que con respecto a los homogéneos se deben tener en cuenta otra serie de factores, siendo entre estos de la máxima importancia el referente al posible transporte de materia entre fases, puesto - que está presente más de una. Este hecho conduce por ejemplo a una mayor complejidad en la ecuación cinética del proceso pues es necesario considerar nuevos términos en ella que en el caso de sistemas homogéneos no se tenían en cuenta. Es por tanto muy importante valorar tanto los términos de carácter físico como los de carácter químico por separado, para poder llegar a conclusiones válidas sobre - las distintas magnitudes cinéticas, que al fin y al cabo son el punto de partida para el diseño de los reactores adecuados.

A pesar de que casi todas las reacciones de tipo metalúrgico son reacciones heterogéneas del tipo que nos ocupa o bien del tipo sólido-gas, se puede decir que los datos de que se dispone son - en general relativamente pocos. Esto se puede justificar por el hecho de que es posible que en cada sistema se pongan en juego al mismo tiempo diversas etapas de tipo bien químico o bien físico. Entonces la situación más favorable para la resolución del problema ocurre cuando estas etapas no interaccionan entre sí, aunque lo normal es que se produzca esta interacción, llegándose entonces a situaciones y ecuaciones cinéticas de difícil resolución y cálculo. En resumen diremos que las etapas que pueden influenciar la velocidad de - la reacción son las siguientes:

i) Etapa de difusión externa de las sustancias reaccionan--tes hasta la superficie del sólido y desde el seno del fluido.

ii) Adsorción de estas sustancias sobre la superficie del - sólido.

iii) Reacción química en la superficie del sólido.

iv) Desorción de los productos de reacción desde la superficie del sólido y

v) Difusión de los productos de reacción desde la superfi--cie del sólido hasta el seno del fluido.



Es lógico suponer que las etapas que más importancia tienen en la velocidad de reacción son la i), condicionada por una -- transferencia de materia y la iii), supeditada a la constante de e quilibrio de la propia reacción química.

No debemos olvidar igualmente que la situación puede ser -- mucho más compleja cuando se tienen en cuenta situaciones tales co mo defectos en la red cristalina, tamaño de microcristales, porosi dad del sólido, zonas de ataque preferente, impurezas, textura, o rientación de la superficie, dislocaciones, etc. Precisamente Pro-- sser (3.1) realiza un estudio muy completo sobre la influencia de-- todos estos factores de tipo mineralógico en la velocidad de reac-- ción.

3.1.2. Modelos de reacción.

Se debe tener presente que a cualquier modelo para el ---- transcurso de una reacción, le corresponde una representación mate mática, es decir, una ecuación cinética. En consecuencia, si se e-- lige un modelo se tiene que aceptar su ecuación cinética y vicever-- sa. Si un modelo se ajusta al comportamiento real su expresión ci-- nética predecirá y describirá el proceso cinético real. Si el mode lo difiere mucho del comportamiento real, su expresión cinética re sultará inútil.

Las condiciones básicas que debe cumplir un modelo son que constituya la representación más próxima al proceso real y que pue da emplearse sin excesiva complicación matemática. Resulta poco ú-- til seleccionar un modelo que se aproxime mucho a la realidad, pe-- ro que sea tan complicado, que resulte inaplicable, aunque se tie-- ne que admitir que debido a la complejidad de los sistemas hetero-- géneos se cae frecuentemente en este error.

Para estudiar las reacciones heterogéneas no catalizadas --



entre un sólido y un fluido, se utilizan normalmente dos modelos de reacción: el modelo de conversión progresiva o modelo de reacción - uniforme y el modelo de núcleo sin reaccionar.

El primer modelo, considera que el fluido reaccionante penetra y reacciona a la vez en toda la partícula sólida, aunque lo más probable es que la reacción transcurra a distinta velocidad en el seno de toda ella. La evolución con el tiempo de la concentración del sólido se muestra de una forma esquemática en la figura 3.1.

El segundo modelo, es decir, el de núcleo sin reaccionar, - considera como punto de partida que la reacción tiene lugar primero en la superficie externa del sólido, desplazándose conforme transcurre la reacción con el tiempo, hacia el centro de partícula sólida, quedando al paso de este frente de reacción los productos de reacción, que en caso de ser sólidos, pueden eventualmente quedar retenidos sobre la partícula que queda sin reaccionar formando lo que se ha dado en llamar "cenizas". Cuando los productos de reacción no son sólidos y el sólido atacado no contiene ganga inerte al reactivo fluido, las cenizas no se forman. La figura 3.2 nos muestra de una forma esquemática lo que anteriormente se indicaba suponiendo el caso más general que incluye la formación de cenizas.

La elección de uno u otro esquema conceptual para abordar - el estudio cinético de un sistema, requiere un conocimiento previo de este, así como un estudio de la evolución con el tiempo de toda la masa del sólido. Cuando se realiza esto, cortando y examinando - la sección transversal de las partículas sólidas parcialmente atacadas, en general, se encuentra material sólido que no ha sido atacado y aunque el contorno del núcleo sin reaccionar no es nítido completamente, la experiencia muestra que el modelo del núcleo sin --- reaccionar se ajusta mejor al comportamiento real. Por esta razón - las ecuaciones cinéticas que vamos a deducir en párrafos posterio--

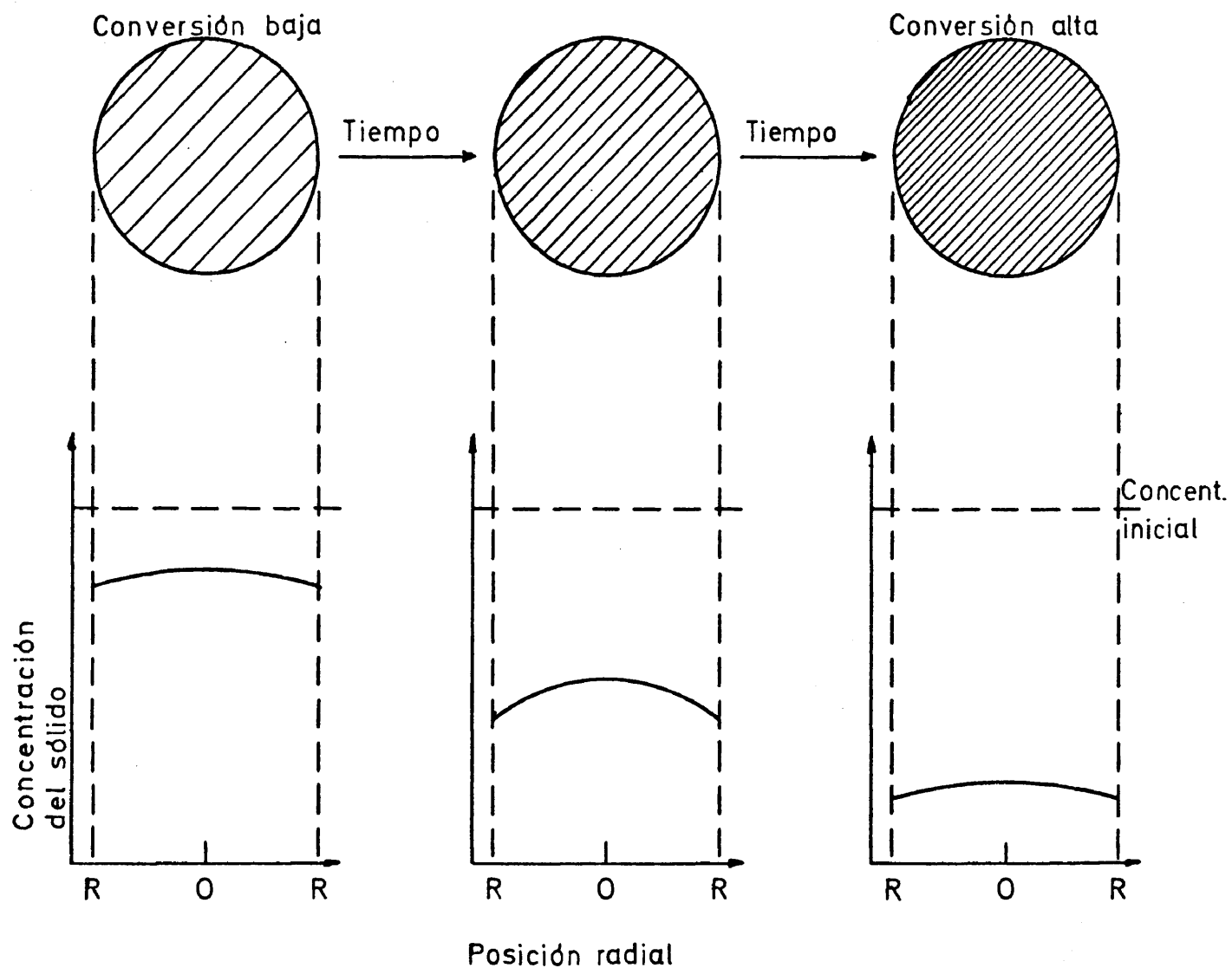


Figura 3.1.- Modelo cinético de conversión progresiva.

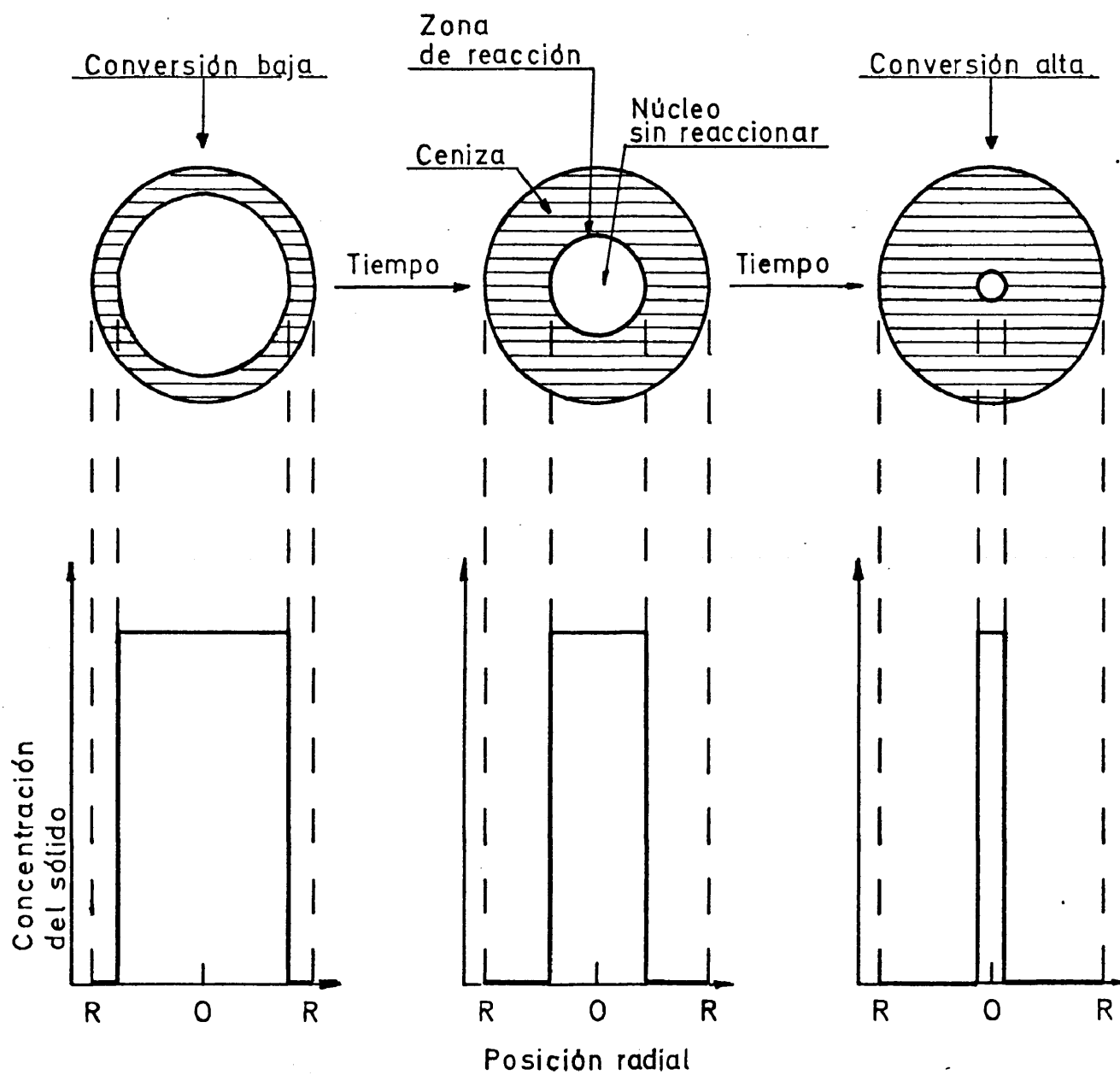


Figura 3.2.- Modelo cinético de nucleo sin reaccionar.



res son las relativas a este modelo.

No obstante, pese a sus grandes ventajas, el modelo de nucleó sin reaccionar tiene una serie de limitaciones que diversos investigadores han puesto de manifiesto. Así un problema que puede surgir y que han estudiado Wen (3.2) e Ishida (3.3), consiste en que la reacción no tiene lugar en un frente nítido, sino que se trata de un frente difuso y entonces el comportamiento es intermedio entre los dos modelos que se discuten.

3.1.3. Modelo de nucleó sin reaccionar.

Se pueden tener en este caso tal como se apuntaba con anterioridad, dos situaciones bien distintas que Levenspiel (3.4) describe detalladamente y que son las siguientes:

i) Cuando hay formación de cenizas. En este caso el tamaño del sólido no decrece con el tiempo de reacción aunque si lo hace el tamaño del nucleó sin reaccionar, con lo cual se considera que las partículas, en el tiempo que dura la reacción, son de tamaño constante. Según Levenspiel, el modelo fué desarrollado en primer lugar por Yagi y Kunii (3.5). En este caso la etapa de tipo físico (transferencia de materia) y de tipo químico (reacción química) más importantes que se pueden presentar son las que a continuación se enumeran y de las cuales la más lenta o las más lentas, son las que condicionan la velocidad de la reacción:

1) Difusión del reactante fluido hasta el sólido a través de la película de fluido que le rodea.

2) Penetración y difusión del fluido a través de la capa de ceniza hasta la superficie del nucleó sin reaccionar.

3) Reacción sólido-fluido en la superficie del sólido.

4) Difusión de los productos de reacción fluidos a través de la ceniza y hacia el exterior de esta.

5) Difusión de los productos de reacción fluidos a través -



de la capa de fluido junto al sólido y hasta el seno de aquel.

Estas cinco etapas se esquematizan en la figura 3.3, aunque es frecuente que alguna de ellas no se presente, porque por ejemplo no se formen productos de reacción fluidos o porque la reacción sea irreversible, entonces las etapas 4) y 5) no se deben considerar.

Esta posibilidad de partículas de tamaño constante no es aplicable a la lixiviación del cinabrio con ácido bromhídrico, pues en este caso la partícula disminuye de tamaño constantemente. Esta es la razón que hace que no se desarrollen aquí las expresiones cinéticas correspondientes.

ii) Cuando no hay formación de cenizas. Cuando ocurre esto, como es nuestro caso, la partícula reaccionante disminuye de tamaño durante la reacción y hasta que desaparece totalmente. Esta situación, se representa en la figura 3.4. En este caso se considera que pueden ocurrir sucesivamente las tres etapas siguientes:

1) Difusión del fluido reactante a través de la película de este junto al sólido y hasta la superficie del mismo.

2) Reacción en la superficie del sólido entre este y el fluido.

3) Difusión de los productos de reacción a través de la película de fluido y hasta el seno del mismo.

Como se puede observar, se consideran tan sólo tres posibles etapas porque las otras dos del caso anterior corresponden a la difusión a través de la capa de cenizas, que en este caso no existen.

Dicho esto, vamos a deducir las ecuaciones de conversión para reacciones elementales irreversibles y para partículas esféricas pues en nuestro caso, el cinabrio sólido triturado tiene una forma-

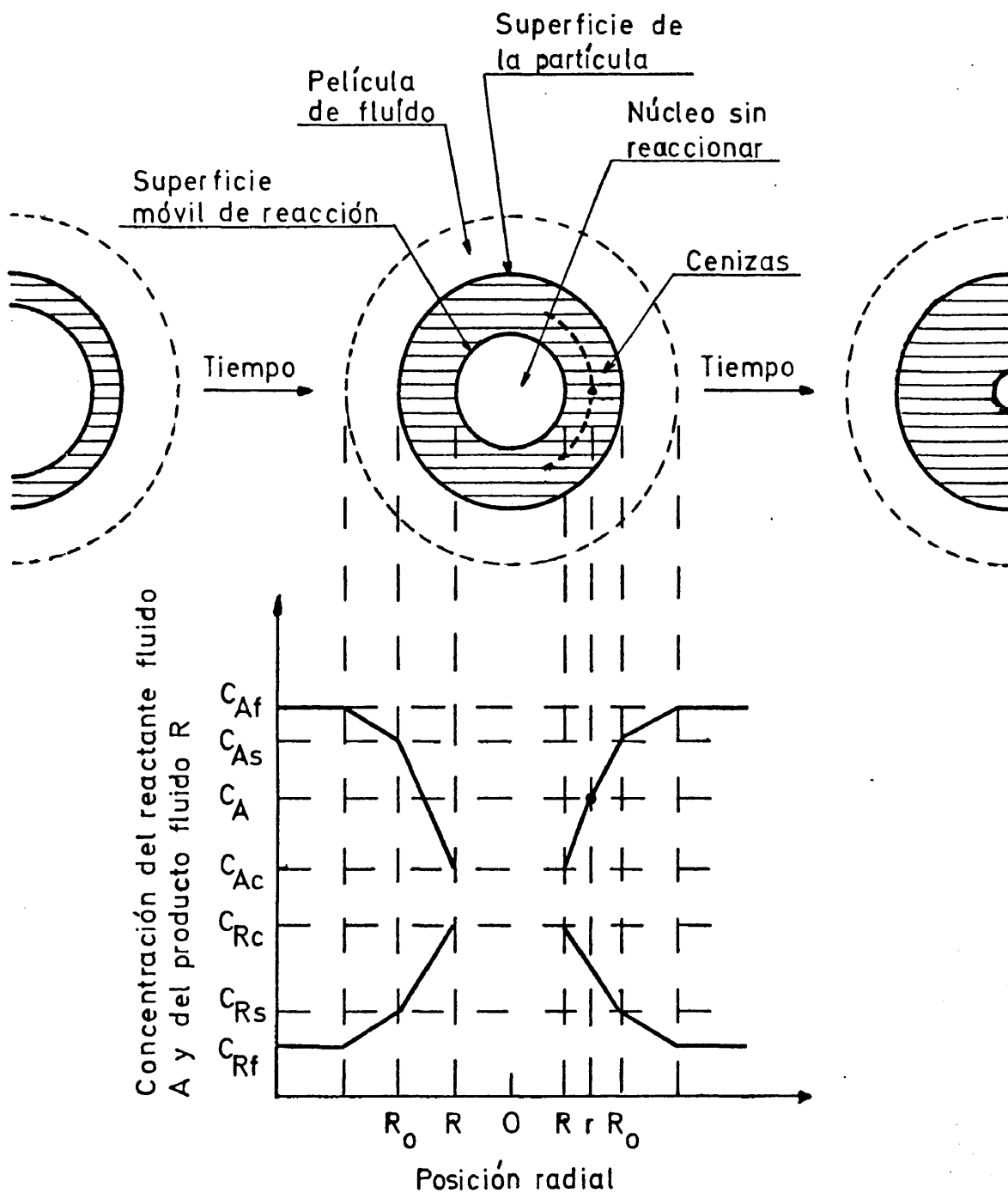


Figura 3.3.- Representación de las concentraciones de reactivos y productos en el caso de una partícula que no cambia de tamaño.

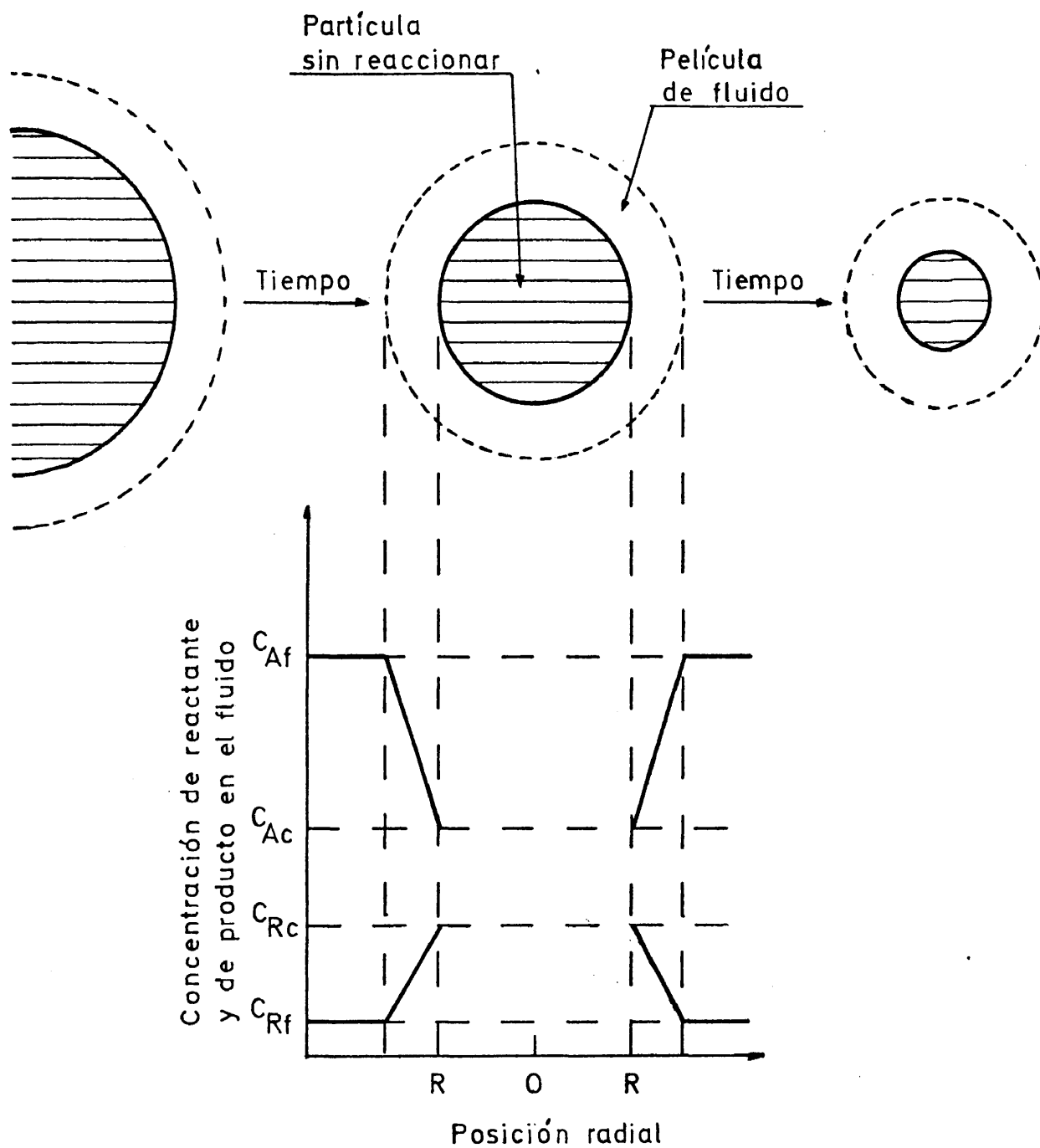


Figura 3.4.- Representación de las concentraciones de reactantes y productos en el caso de una partícula que cambia de tamaño.



que se asemeja más a una esfera que a cualquier otra figura geométrica. No obstante, los cálculos que a continuación se desarrollan se pueden también extender a partículas con formas geométricas distintas a la esférica.

Consideraremos así mismo en nuestros cálculos el caso en que se tiene sólo en cuenta el efecto de una de las dos posibles etapas controlantes del proceso, pues la número tres, al producirse una reacción irreversible por desprendimiento de un gas (H_2S), no se considera.

3.1.3.a. Etapa controlante: difusión a través de la película de fluido.

Cuando la etapa controlante es la resistencia de la película de fluido, el perfil de concentración del reactante A en la fase fluida será el representado en la figura 3.5. En la figura se observa que no existe este compuesto en la superficie del sólido, pues nos encontramos en presencia de una reacción irreversible y entonces ocurre que el gradiente de concentración entre la superficie de la película de fluido y la superficie del sólido sin reaccionar es constante, es decir, $(C_{Af} - C_{Ac})$ es constante en el transcurso de la reacción.

Así cuando una partícula de radio inicial R_0 se reduce con el tiempo hasta un tamaño R y teniendo en cuenta la forma de escribir la reacción (3.1), se tiene que:

$$dN_B = \frac{1}{a} dN_A$$

en donde N_B es el número de moles de B, N_A es el número de moles de A y a es el coeficiente estequiométrico de la reacción (3.1), con lo que:

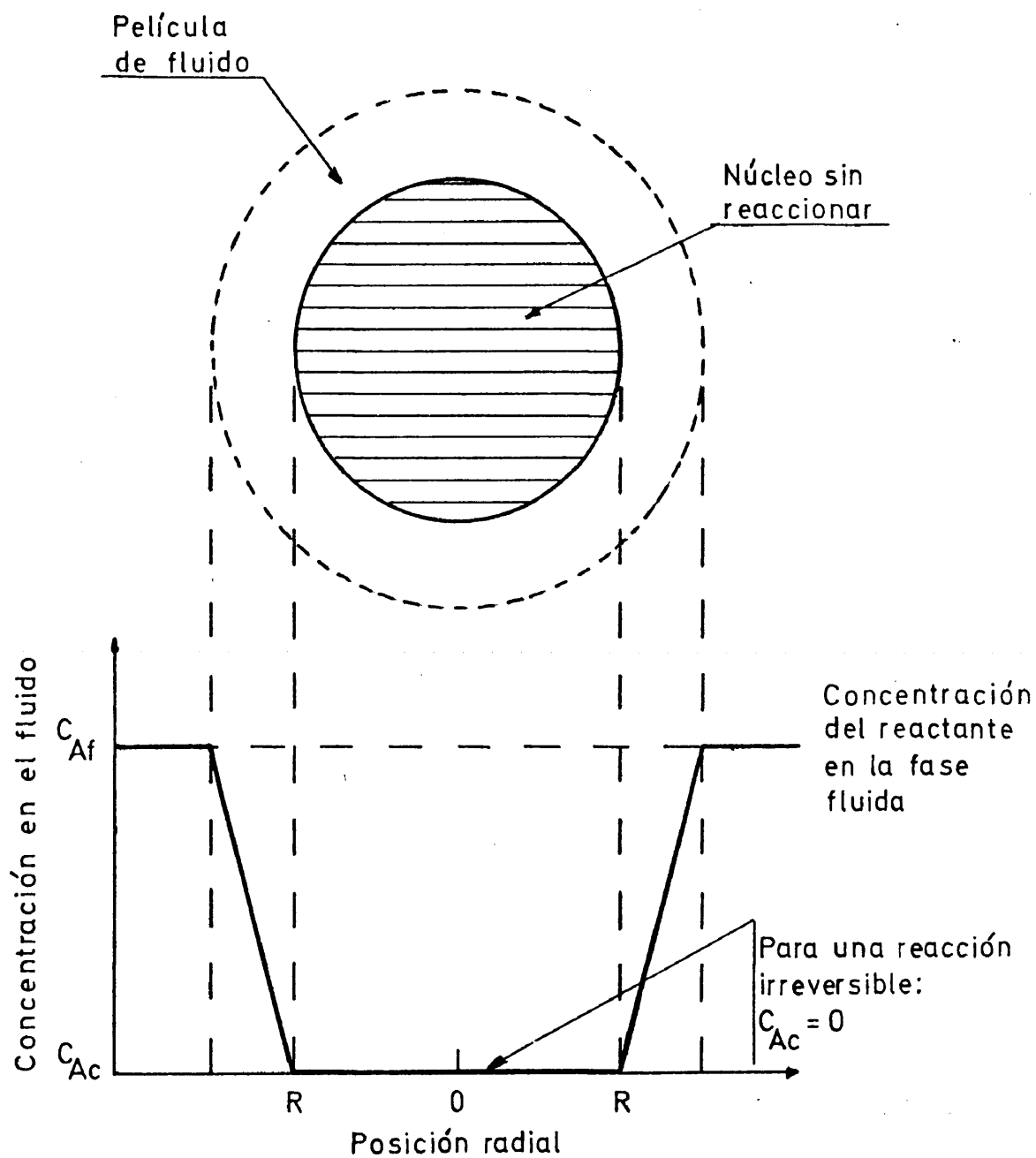


Figura 3.5.- Representación de una partícula cuando la difusión externa es la etapa controlante.

$$-\frac{1}{S} \cdot \frac{dN_B}{dt} = -\frac{1}{4\pi R^2} \cdot \frac{dN_B}{dt} = -\frac{1}{4\pi R_a^2} \cdot \frac{dN_A}{dt} =$$

$$= \frac{1}{a} K_g (C_{Af} - C_{Ac}) = \frac{1}{a} K_g C_{Af} \quad (3.2)$$

en donde S es la superficie externa de la partícula y K_g es el coeficiente de transferencia de materia entre el fluido y la partícula.

Si ahora nombramos por ρ_B a la densidad molar del sólido y por V al volumen de una partícula, el número de moles de B en la partícula será:

$$N_B = \rho_B \cdot V \quad (3.3)$$

y diferenciando la ecuación (3.3) se obtiene:

$$dN_B = \rho_B dV = 4\pi \rho_B R^2 dR \quad (3.4)$$

pues como es fácil suponer $V = \frac{4}{3}\pi R^3$ y $dV = 4\pi R^2 dR$.

Sustituyendo la ecuación (3.4) en la ecuación (3.2) se tiene:

$$-\frac{1}{S} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{\rho_B 4\pi R^2 dR}{4\pi R^2 dt} = -\rho_B \frac{dR}{dt} = \frac{1}{a} K_g C_{Af} \quad (3.5)$$

En otro orden de cosas, hemos de decir que la resistencia en la película de fluido, antes de alcanzarse la superficie del sólido, depende de muchos factores, entre estos se pueden citar la velocidad relativa entre partícula y fluido, el tamaño de la partícula, las propiedades del fluido, etc. Esta dependencia ha sido estudiada por diversos autores y concretamente Harriot (3.6) recomienda un método para calcular los coeficientes de transferencia de mate--

ria y de calor, en tanques agitados y provistos de deflectores, para partículas suspendidas en ellos. Utiliza la ecuación que anteriormente Ranz y Marshall (3.7) (3.8) propusieron y que es la siguiente en el caso de que exista transferencia de materia tan sólo:

$$N_{Sh} = 2,0 + 0,60 N_{Sc}^{1/3} N_{Re}^{1/2} \quad (3.6)$$

o lo que es lo mismo

$$\frac{K_g 2R}{D} = 2,0 + 0,60 \left(\frac{2Ru\rho}{\mu} \right)^{1/2} \left(\frac{\mu}{\rho D} \right)^{1/3} \quad (3.7)$$

en donde D es la difusividad (en unidades de superficie partida por unidades de tiempo, normalmente con un valor aproximado de 10^{-5} --- cm^2/seg), (u) es la velocidad relativa entre el fluido y el sólido y ρ y μ , son respectivamente la densidad y la viscosidad del fluido. K_g y R tienen el mismo significado que el expuesto en su momento.

Mientras dura la reacción, las partículas disminuyen de tamaño y por tanto como varía R también varía K_g . En general podemos decir que K_g aumenta con la velocidad del fluido y al disminuir el tamaño de las partículas, con lo que no se comete gran error considerando que en función de la ecuación (3.7) y de datos experimentales recogidos por el mencionado Levenspiel, el valor de K_g es :

- para partículas pequeñas y velocidades pequeñas (régimen de Stokes):

$$K_g \cong \frac{1}{2R} \quad (3.8)$$

- para partículas grandes y velocidades grandes:

$$K_g \cong \left(\frac{u}{2R} \right)^{1/2} \quad (3.9)$$

En función de estas aproximaciones calcularemos las expresiones cinéticas conversión-tiempo para ambos casos.

En el primer caso, es decir, para velocidades y partículas pequeñas, partiendo de la ecuación (3.5) y teniendo en cuenta que

$$\frac{K_g 2R}{D} = 2 \quad \text{y} \quad K_g = \frac{D}{R}$$

pues el segundo sumando de las ecuaciones (3.6) y (3.7) es muy pequeño, podremos poner que:

$$-\rho_B \frac{dR}{dt} = \frac{1}{a} \frac{D}{R} C_{Af} \quad (3.10)$$

Ordenando la ecuación (3.10) e integrando entre los límites adecuados ambos miembros de la nueva ecuación, tendremos:

$$-\int_{R_0}^R R dR = \frac{C_{Af} D}{a \rho_B} \int_0^t dt \quad (3.11)$$

con lo que

$$R_0^2 - R^2 = \frac{2D}{a \rho_B} C_{Af} t \quad (3.12)$$

Dividiendo ambos miembros de la ecuación (3.12) por R_0^2 nos queda:

$$1 - \left(\frac{R}{R_0} \right)^2 = \frac{2D}{a R_0^2 \rho_B} C_{Af} t \quad (3.13)$$

Si la ecuación cinética se quiere expresar en función de la conversión, entendiendo por esta la fracción de sólido que ha reaccionado y nombrandola por x , entonces la diferencia $(1 - x)$, es la fracción de sólido que queda sin reaccionar y que será igual a:

$$(1 - x) = \left(\frac{\text{Volumen nucleo sin reaccionar}}{\text{Volumen total partícula}} \right) =$$

$$= \frac{(4/3) (\pi R^3)}{(4/3) (\pi R_o^3)} = \left(\frac{R}{R_o} \right)^3 \quad (3.14)$$

es decir que

$$\left(\frac{R}{R_o} \right)^2 = (1 - x)^{2/3} \quad (3.15)$$

con lo que sustituyendo el valor de $(R/R_o)^2$ dado por la ecuación -- (3.15) en la ecuación (3.13) se obtiene la relación entre la conver sión y el tiempo cuando la etapa controlante del proceso es la difu sión externa:

$$1 - (1 - x)^{2/3} = \frac{2D}{aR_o^2 \rho_B} C_{Af} t \quad (3.16)$$

La ecuación (3.16) es válida tan sólo para partículas y ve- locidades pequeñas.

Evidentemente el tiempo necesario para alcanzar el máximo - valor de conversión, es decir, la unidad o lo que es lo mismo que - se disuelva todo el sólido, se encuentra a partir de la ecuación -- (3.16) dando a x el valor unidad. Entonces el tiempo T_t para que se complete la reacción vendrá dado por:

$$T_t = \frac{aR_o^2 \rho_B}{2DC_{Af}} \quad (3.17)$$

con lo que por último podemos poner que

$$\frac{t}{T_t} = 1 - (1 - x)^{2/3} \quad (3.18)$$

El segundo caso que podíamos plantear era el de partículas- y velocidades grandes. Entonces



$$\frac{2RK_g}{D} = A R^{1/2} \quad \text{y} \quad K_g = \frac{AD}{2} \frac{1}{R^{1/2}} \quad (3.19)$$

donde A, aunque depende de la temperatura, se considera una constante con dimensiones de una longitud elevada a $(-1/2)$. Si ahora el valor de K_g dado por la ecuación (3.19) lo llevamos a la (3.5), nos queda:

$$-\rho_B \frac{dR}{dt} = \frac{1}{a} \frac{AD}{2} \frac{1}{R^{1/2}} C_{Af} \quad (3.20)$$

que convenientemente ordenada e integrada entre los límites adecuados nos lleva a

$$\frac{2}{3} (R_o^{3/2} - R^{3/2}) = \frac{ADC_{Af}}{2a\rho_B} t \quad (3.21)$$

y dividiendo esta ecuación en sus dos miembros por $R_o^{3/2}$ y teniendo en cuenta la ecuación (3.14), nos queda:

$$1 - (1 - x)^{1/2} = B \frac{C_{Af}}{R_o^{3/2}} t \quad (3.22)$$

en donde B, aunque también depende de la temperatura, se considera constante con ecuación de dimensiones $(M^{-1} \cdot T^{-1} \cdot L^{-9/2})$. Así pues la ecuación (3.22) nos muestra la relación entre la conversión y el tiempo, pudiéndose calcular el tiempo en que se completa la reacción haciendo en ella $(x = 1)$, con lo que:

$$T_t = \frac{1}{B} \frac{R_o^{3/2}}{C_{Af}} \quad (3.23)$$

y entonces la ecuación (3.22) queda así:

$$1 - (1 - x)^{1/2} = \frac{t}{T_t} \quad (3.24)$$

3.1.3.b. Etapa controlante: reacción química en la superficie del sólido.



En la figura 3.6 se establecen los gradientes de concentración al considerar una partícula cuyo mecanismo de ataque está controlado por la propia reacción química. Aquí y en este caso, la cantidad de sustancia reactante es proporcional a la superficie disponible del núcleo sin reaccionar. Por consiguiente, la velocidad de reacción basada en la unidad de superficie del núcleo sin reaccionar, teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción (3.1), es:

$$-\frac{1}{4\pi R^2} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{1}{4\pi R^2} \frac{dN_A}{dt} = -\frac{1}{a} K_s C_{Af} \quad (3.25)$$

Antes de continuar hemos de hacer dos salvedades. La primera se refiere al hecho de que K_s es el coeficiente cinético de primer orden para una reacción que se produce en la superficie y la segunda, referente a que C_{Af} es la concentración del reactante fluido en el seno del mismo fluido, pues como la velocidad de difusión en la película que rodea a la partícula se considera que es tan rápida que se puede despreciar, no se establece ningún gradiente que haga la concentración en la superficie del sólido distinta a la concentración en el seno del fluido.

Volviendo a la ecuación (3.25) y haciendo dN_B igual a su valor encontrado en la ecuación (3.4) nos queda:

$$-\frac{1}{4\pi R^2} \rho_B 4\pi R^2 \frac{dR}{dt} = -\rho_B \frac{dR}{dt} = -\frac{1}{a} K_s C_{Af} \quad (3.26)$$

que adecuadamente ordenada y posteriormente integrada nos lleva a:

$$\int_R^{R_0} dR = \frac{K_s C_{Af}}{a \rho_B} \int_0^t dt \quad (3.27)$$

que después de hacer operaciones queda así

$$1 - \frac{R}{R_0} = \frac{K_s C_{Af}}{a R_0 \rho_B} t \quad (3.28)$$

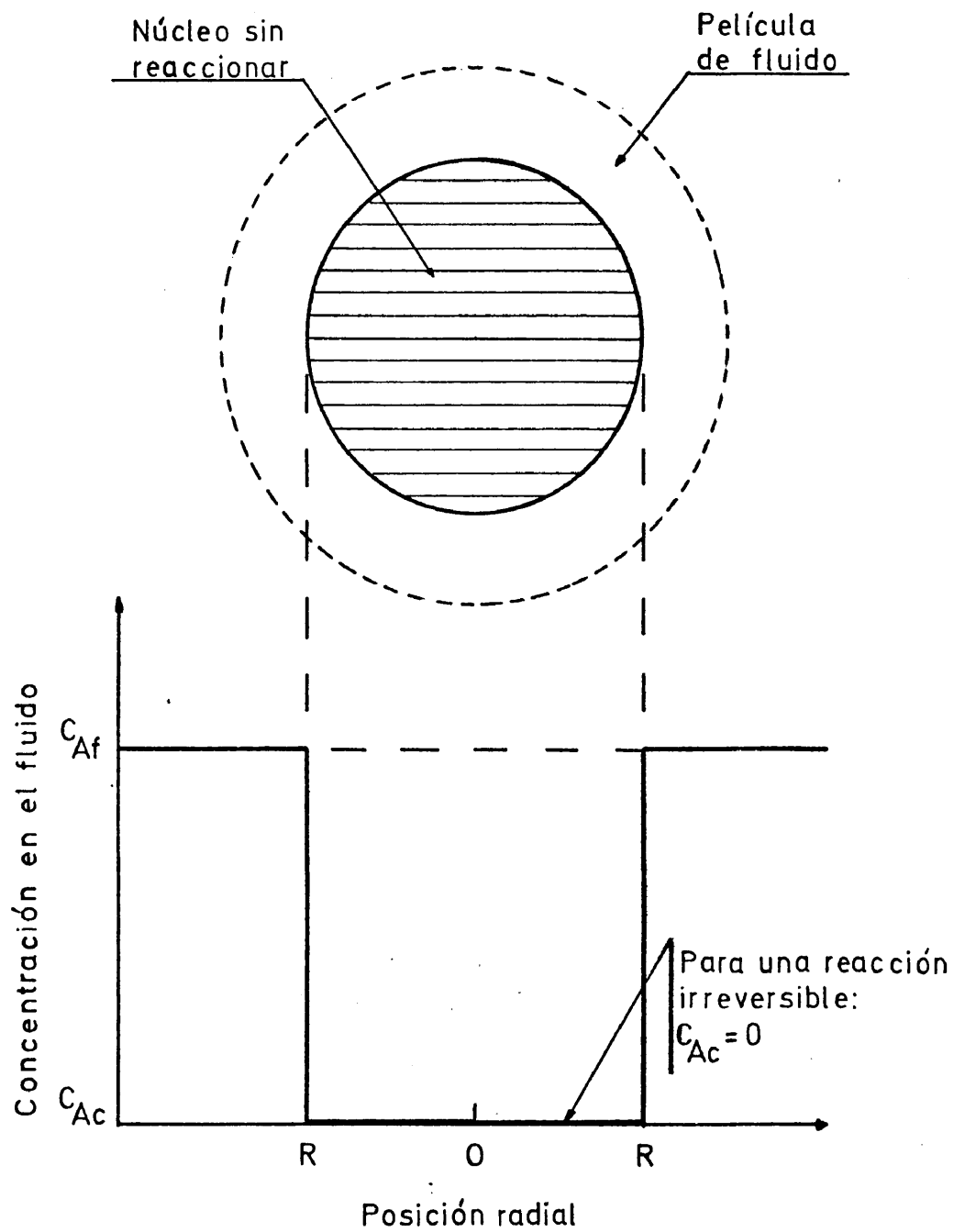


Figura 3.6.- Representación de una partícula cuando la reacción química es la etapa controlante.



y sustituyendo el valor de (R/R_0) por el correspondiente dado por la ecuación (3.14) llegamos a

$$1 - (1 - x)^{1/3} = \frac{K_s C_{Af}}{aR_0 \rho_B} t \quad (3.29)$$

que es la expresión que nos relaciona la conversión con el tiempo - cuando la etapa más lenta es la reacción química.

Como anteriormente se hizo, también en este caso se puede - calcular el tiempo que tarda en completarse la reacción ya que haciendo $x = 1$ en la ecuación (3.29) se obtiene

$$T_t = \frac{aR_0 \rho_B}{K_s C_{Af}} \quad (3.30)$$

quedando por tanto la ecuación (3.29) de la siguiente forma:

$$1 - (1 - x)^{1/3} = \frac{t}{T_t} \quad (3.31)$$

3.1.3.c. Combinación de etapas controlantes.

En las expresiones deducidas en los Apartados anteriores en que se relacionan conversión y tiempo, se supone que solamente una-resistencia controla el proceso de reacción global de una partícu--la. Sin embargo, no debemos de perder de vista la importancia rela--tiva de la transferencia de materia en la película de fluido y de - la reacción, pues varían a medida que crece la conversión, ya que a su vez está variando la superficie del nucleo sin reaccionar.

De cualquier forma, puede tenerse en cuenta la acción simul--tánea de estas resistencias pues actúan en serie. Entonces se pue--den combinar las ecuaciones (3.2) y (3.26), eliminandose las concen--traciones intermedias (en este caso la concentración en la superfi-



cie de la partícula C_{Ac}) y pudiéndose demostrar que el tiempo necesario para alcanzar una conversión determinada, es igual a la suma de los tiempos necesarios si cada resistencia actuara aisladamente:

$$t_{total} = t_{película} + t_{reacción}$$

Desde otro punto de vista, el problema también puede ser -- tratado combinando directamente las resistencias individuales ocurriendo entonces que:

$$-\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{K_g} + \frac{1}{K_s}} C_{Af} \quad (3.32)$$

3.2. Parte experimental.

3.2.1. Aparato.

Existen reflejados en la bibliografía algunos trabajos de - investigación realizados en sistemas que, en principio, tienen unas características más o menos afines con el nuestro. Es decir, reacciones en medio acuoso entre un compuesto sólido y otro que se encuentra disuelto en una fase fluida líquida, produciéndose a partir de ambos un compuesto gaseoso parcialmente soluble en agua y otro - que es totalmente soluble en este medio, es decir, reacciones que - por lo tanto son heterogéneas. Así, King y Braverman (3.9) estudian la velocidad de disolución del cinc metálico en distintos ácidos minerales. Bassow y colaboradores (3.10) trabajan sobre las velocidades de disolución del $CaCO_3$ en HCl y por fin, Tominaga y colaboradores (3.11) muestran el efecto de la viscosidad sobre la cinética de disolución del anterior compuesto ($CaCO_3$) en el mismo ácido (HCl).

En todos estos trabajos de investigación, el reactor donde transcurre la reacción está construido en vidrio, pues este mate---



rial, para las temperaturas de trabajo nunca superiores a los 100 -
20°C, es el más adecuado debido a que reúne una serie de propiedades,
sobre todo derivadas de la facilidad que muestra para su trabajo y-
conformación, que le hace preferible sobre otro tipo de material. A
parte de la ventaja expuesta, se elige también por ser inerte a la-
mayoría de los reactivos químicos, porque al ser transparente permi
te el control de la evolución del sólido con el tiempo de reacción,
por su fácil limpieza y sobre todo, por poderse obtener con este ma
terial las formas más adecuadas para que los aspectos fluodinámicos
bajo los cuales va a transcurrir la reacción sean los idóneos y así
poder estudiar la cinética en las mejores condiciones.

Creemos no obstante, que si tiene importancia el reactor --
donde va a ocurrir la reacción, no es menos importante el sistema -
de control que nos permita seguir la evolución de la reacción con -
el tiempo de reacción. La bibliografía nos muestra que en las reac-
ciones heterogéneas donde se produce un desprendimiento gaseoso, la
forma más rápida y cómoda de controlar el sistema objeto de estudio
es medir el volumen de gas desprendido, pues las medidas son instan-
táneas al poderse recoger inmediatamente el gas que se produce y a-
su vez se desprende en el reactor. Esta rapidez es la que hace que-
este método de medida del volumen de gas desprendido sea utilizado-
frente a otros métodos de análisis, volumétricos o gravimétricos, -
de la química convencional, pues estos requieren normalmente un ele-
vado esmero en su realización con las consiguientes pérdidas de ---
tiempo, así como una falta de continuidad en la toma de medidas al-
tenerse que hacer los análisis al final del período de reacción. No
obstante, desde otro punto de vista no se les puede negar una mayor
exactitud aunque no esté muy por encima de la que se consigue mi---
diendo el gas desprendido, como tendremos ocasión de ver al anali--
zar los errores máximos que se cometen en las medidas. A pesar de -
todo ello, en algunos momentos se utiliza un método gravimétrico pa
ra poder tener una forma de controlar y así confirmar los datos de-



volumen de gas. El método gravimétrico utilizado para la determinación de mercurio en solución se encuentra detallado en el Apéndice de esta Memoria.

Así pues, hemos de indicar por fin y a modo de resumen que se eligió un reactor hecho en vidrio y como método de control de la reacción una bureta de medida de volumen de gases que en próximos Apartados se describirá.

3.2.1.a. Descripción.

El aparato experimental se puede observar en la fotografía que constituye la figura 3.7 cuyo esquema se muestra en la figura - 3.8.

El reactor (R) utilizado, fué un matraz cilíndrico de vidrio de 700 mls. de capacidad, marca Afora, con el fondo en forma de media esfera. Las dimensiones aproximadas son: 10 cm. de diámetro y 12 cm. de altura. Dentro del reactor se situaron cuatro deflectores perpendiculares a la pared del mismo para conseguir las condiciones fluodinámicas adecuadas y mejores en el sistema reactivo sólido-fluido. La anchura de cada deflector fué de 1 cm. El reactor incorpora una tapa con cinco bocas. En una de estas, la central, va incorporado un cierre de agitación con un tubo guía para la varilla de agitación (A). Igualmente todo este conjunto de tapa y agitación es marca Afora. Las paletas de la varilla de agitación son de las medidas adecuadas en función de las dimensiones del matraz reactor, a fin, de lograr una agitación lo más perfecta y eficaz posible. Estas medidas, así como las de los deflectores se calcularon a partir de las relaciones que se mencionan en la bibliografía (3.12), dando como consecuencia unas dimensiones para cada paleta de agitación de 2,5x0,5 cm., estando situadas durante la agitación a 2,5 cm. del fondo del matraz.

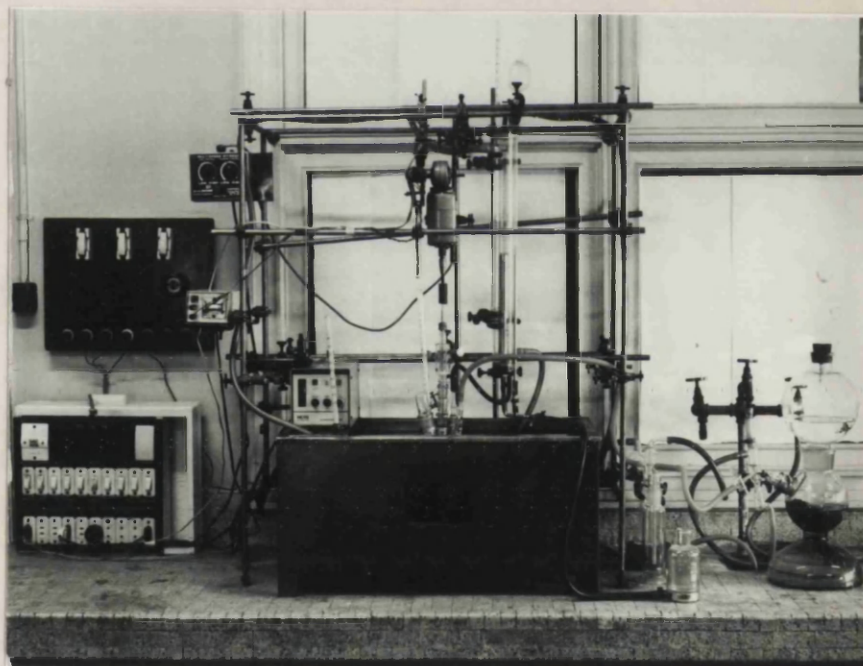


Figura 3.7.- Aparato experimental para el ataque del cinabrio.

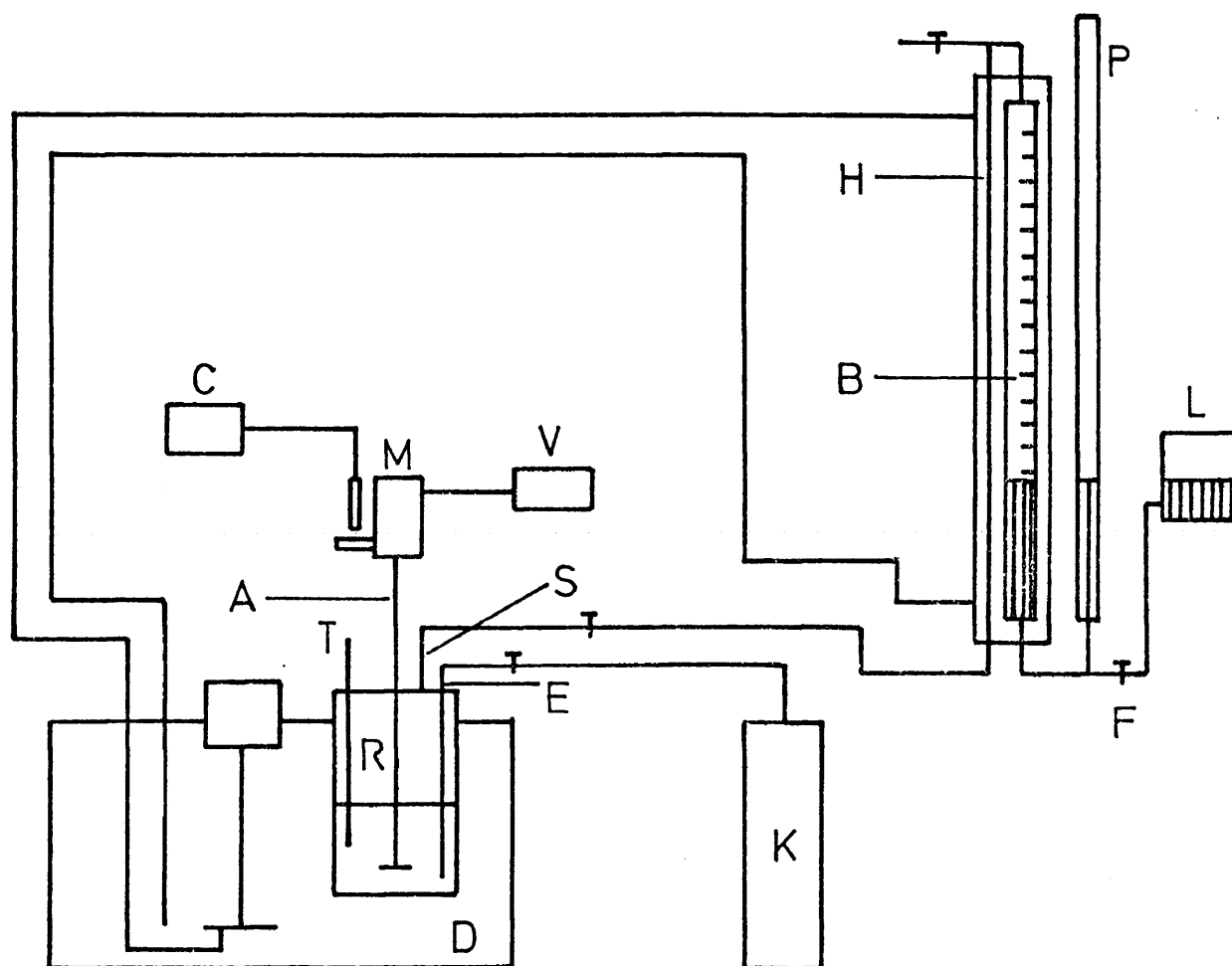


Figura 3.8.- Esquema del aparato experimental para el ataque del cinabrio.




Las demás bocas de la tapa del matraz de reacción, se utilizan de la siguiente forma: una para introducir un termómetro (T) -- que marca la temperatura a que transcurre la reacción, otra para entrada de gases (E) y concretamente de H_2S para saturar la solución- (este hecho se justificará en el Apéndice de esta Memoria), otra boca para la salida de gases (S) que se producen en la reacción y la última boca para la incorporación de reactivos al reactor.

La agitación se efectuó mediante un motor (M) marca Anderson modelo Mark IV, el cual es capaz de trabajar en un intervalo de rpm. comprendido entre 100 y 6000. La regulación de la velocidad de agitación se consigue mediante el correspondiente regulador (V), con dos ajustes, uno grueso y otro fino. Para el control exacto de las revoluciones fué necesario diseñar un contador óptico, pues los aparatos comerciales que efectúan este cometido no ofrecen la precisión adecuada. Este contador actúa sobre un engranaje de reducción que posee el motor de agitación y que tiene una relación de reducción de 11,33/1.

Todo el reactor se encuentra sumergido en un baño termostático (D) que permite un control exacto de la temperatura con un error de $\pm 0,1$ °C.

El aparato experimental se completa con una bureta (B) destinada a la medida del gas sulfhídrico desprendido en la reacción. Esta bureta se encuentra a la misma temperatura que el reactor gracias a que se introduce en una camisa de agua conectada con el baño termostático y por lo tanto su temperatura es la de reacción. El volumen máximo que es posible medir en la bureta es de 100 mls. Su precisión son 0,1 mls. Esta bureta está comunicada por un lado con el reactor por medio de la boca que posee la tapa de este para la salida de gases, por otro, a su vez, con un tubo de pequeño diámetro (P) y un depósito (L) que contiene un líquido que va a ser desplazado en la bureta por el gas desprendido en la reacción. Este de




pósito está en comunicación con la bureta y el tubo adosado a ella, por medio de una llave (F).

La medida del volumen de gas desprendido se puede realizar, según muestra la bibliografía (3.13), de múltiples maneras. No obstante, el método más utilizado es el de Hempel, que hace uso de una bureta que precisamente lleva su nombre. El método utiliza (véanse las figuras 3.7 y 3.8) una bureta (B) y un depósito adicional (L) - que se comunican entre sí mediante una conducción de goma latex que lleva intercalada una llave (F). El depósito (L) y la bureta (B) deben contener un líquido apropiado, en función del gas a medir. Este líquido es desplazado dentro de la bureta por el gas. Nosotros hemos introducido una modificación al método que lo hace más cómodo - para seguir la reacción. Consiste en adosar un tubo de pequeño diámetro (P) a la bureta, con el fin de que cuando dentro de esta se - tenga una presión superior a la atmosférica (presión de trabajo), - el nivel del líquido en (P) se eleve por encima del nivel en (B), - lo que nos muestra que ha habido un aumento de volumen como conse--cuencia de haberse producido gas en la reacción.

La elección del líquido contenido en (B), (P) y (L) es de - gran importancia. Este líquido debe cumplir por esto una serie de - condiciones, entre las cuales destacan como más importantes las si--guientes:

- i) Que no reaccione con el gas a medir
- ii) Que no disuelva al gas objeto de la medida
- iii) Que no sea excesivamente viscoso y por lo tanto fluya--con facilidad
- iv) Que no tenga una presión de vapor elevada a la tempera--tura de trabajo.

Si no se cumpliesen todas o algunas de estas condiciones, - la exactitud de las medidas no sería la deseable.



Teniendo en cuenta el gas que se trata de medir (ácido sulfhídrico) y su solubilidad en distintas sustancias de tipo inorgánico y orgánico que cumplan con las condiciones reseñadas en párrafos anteriores, se observó que según la bibliografía (3.14) estas sustancias eran muy pocas, pues prácticamente todas ellas o sus soluciones líquidas disuelven o reaccionan en mayor o menor proporción con el H_2S . Tan sólo hay un líquido que se recomienda utilizar ---- (3.13): el mercurio, en el cual la solubilidad práctica del H_2S es nula, así como su reactividad, siendo al mismo tiempo fluido aunque de densidad elevada.

3.2.1.b. Manejo.

Describiremos en primer lugar el manejo de la bureta de Hempel para la medida de un determinado volumen de gas. Se opera de la siguiente forma:

i) Se llena la bureta (B) con el líquido elegido, en nuestro caso mercurio, que se encuentra ya situado en el depósito (L).-- Para ello se eleva este depósito por encima de la bureta, accionando adecuadamente y al mismo tiempo la llave (F), que se abre hasta que la bureta se llena de mercurio. En este momento se cierra la -- llave (F).

ii) Una vez que el desprendimiento gaseoso ha comenzado, se produce una sobrepresión natural dentro del reactor que se detecta fácilmente ya que el nivel en el tubo (P) está más alto que en la -- bureta (B).

iii) Se eleva entonces el depósito (L) hasta el nuevo nivel marcado en la bureta (B) y se abre la llave (F), con lo que moviendo adecuada y rápidamente en sentido vertical el depósito (L) podemos conseguir de nuevo igualar los niveles en la bureta, el depósito y el tubo. Se cierra entonces la llave (F).

iv) Se lee sobre la escala de la bureta el nuevo valor de -- volumen marcado en ella por la altura del mercurio.



Por fin, indicaremos la forma de actuar para encontrar la conversión en función del tiempo en las distintas experiencias que se han desarrollado. Esta forma de actuar se concreta en los siguientes puntos:

i) Se prepara de forma convencional una disolución de ácido bromhídrico de la molaridad deseada. De esta disolución se toman 250 mls. y se sitúan en el matraz de reacción.

ii) Una vez situado el reactor en el baño termostático y una vez alcanzada la temperatura de trabajo, se satura la solución ácida con sulfuro de hidrógeno durante unos 30 ó 40 minutos, en las condiciones de agitación previstas para el ensayo que se debe realizar. Esta saturación queda justificada en el Apéndice de esta Memoria, así como su no influencia en la variación de la conversión con el tiempo.

iii) Por una de las bocas de la tapa del reactor se incorpora, para que reaccione con el HBr, la cantidad adecuada de cinabrio (normalmente unos 0,6 gramos).


iv) Se mide mediante el método descrito anteriormente la cantidad de gas desprendido en intervalos de tiempo conocidos.

3.2.2. Productos de partida.

3.2.2.a. Sólido: sulfuro de mercurio rojo.

Se utilizó un sulfuro de mercurio (II), HgS , rojo marca -- Merck purísimo. Este sólido había sido previamente fundido y posteriormente solidificado por nosotros debido a las razones y de la forma que se indican en el Apéndice de la presente Memoria.

La trituración de las masas compactas de sólido, obtenidas por fusión, se realizó de una forma mecánica por simple presión -- con una espátula sobre la masa de HgS , pues debido a las pequeñas cantidades de compuesto que se manejan, no tiene sentido recurrir-



a ningún aparato específico de trituración y molienda. Esta molienda fué progresiva desde tamaños de partícula relativamente grandes (superiores a 5 m.m.) hasta tamaños aptos para el estudio que realizábamos. Además, si esta trituración no hubiese sido progresiva, es muy posible que la producción de partículas de tamaño muy pequeño hubiese sido muy importante, con lo cual estaríamos en el punto inicial de partida.

Al mismo tiempo que se molía el sólido, se iba tamizando - con el fin de separar los tamaños más grandes que todavía no alcanzaban las medidas deseadas. Este tamizado se realizó con la ayuda de una máquina vibradora-tamizadora marca C.I.S.A., la cual incorporaba un conjunto de once tamices marca Retsch, que siguen la norma DIN 1171 para pasar de un tamaño de malla al siguiente. Los tamaños de estas mallas han estado comprendidos entre 0,060 y 0,400-m.m. (véase la fotografía que se muestra en la figura 3.9).

3.2.2.b. Soluciones.

El fluido que tomó parte en todas las reacciones que se -- han realizado, fué una disolución de ácido bromhídrico de molaridad conocida. Esta solución se preparaba de forma convencional por dilución con agua destilada de un ácido concentrado marca Probus, - reactivo de análisis, con una riqueza en peso del 48 % y una densidad de 1,49 g./ml.

3.3. Resultados.

3.3.1. Introducción.

Como es bien sabido, la velocidad de una reacción química puede estar gobernada por diversas variables. En los sistemas homogéneos las variables que normalmente se manejan son la temperatura la composición y la presión, mientras que en los sistemas heterogé

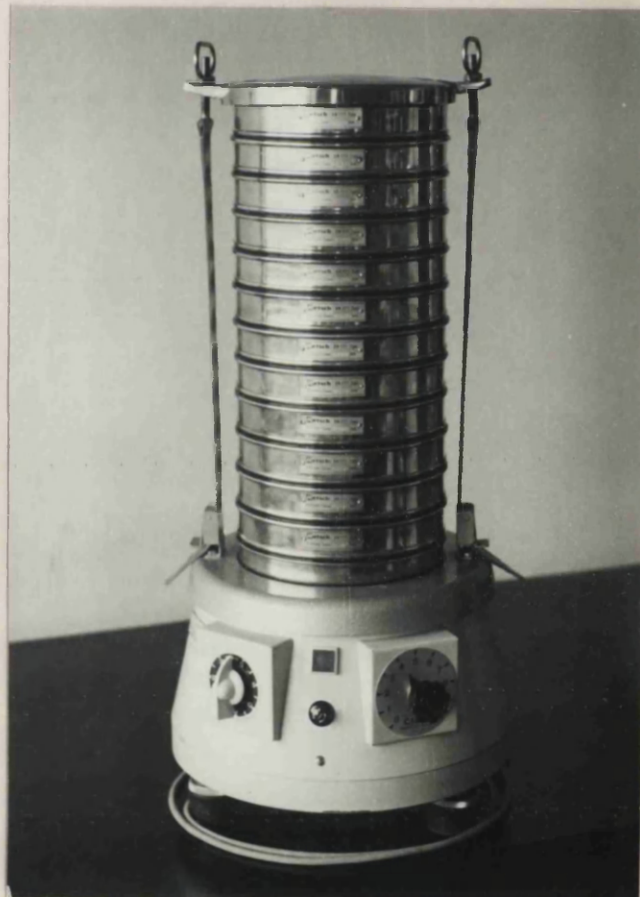



Figura 3.9.- Vibradora-tamizado-
ra utilizada en la-
clasificación del -
cinabrio.



neos, al estar presentes más de una fase, el número de variables a considerar es mayor y el problema entonces se complica. En estos sistemas heterogéneos es muy posible que se establezca en el transcurso de la reacción y entre las fases que toman parte en ella un intercambio de materia, siendo por tanto importante la velocidad de transferencia de materia entre las fases que forman el sistema. Así pues, a parte de las variables de tipo químico conocidas: concentración y temperatura, será necesario tener en cuenta otras variables que influyen directamente en la transferencia de materia - que se había comentado. Estas variables son concretamente las condiciones de agitación y la superficie de transferencia de materia, que a su vez se pueden concretar en las rpm. a que transcurre el proceso y en la superficie o tamaño de partícula del sólido considerado.

En cualquier caso, si la reacción global consta de varias etapas en serie, la etapa más lenta será, como es bien sabido, la que tenga más influencia en el proceso y será, al fin y al cabo, la que lo controle. Así pues, en función de los valores que tomen las distintas variables antes mencionadas, se podrá determinar como se afectan cada una de estas etapas y en qué grado. Gracias a esta información se podrá entonces extrapolar a condiciones no estudiadas.

Por fin, indicaremos que en el presente Apartado se tratan de exponer los resultados de una serie de experiencias preliminares que han conducido a fijar los márgenes de estudio más adecuados para saber la influencia de las cuatro variables antes indicadas, a saber, concentración, temperatura, velocidad de agitación y tamaño de partícula.

Una vez fijados los valores máximos y mínimos de estas variables, se exponen los resultados encontrados para los ensayos -- realizados combinando de todas las formas posibles estas variables.

3.3.2. Experiencias previas para fijar los valores extremos de las variables a estudiar.

Ya se consideró en su momento el que un proceso de tipo heterogéneo sólido-fluido, como es el caso que nos estamos planteando, puede transcurrir según las tres etapas elementales que a continuación se indican:

i) Difusión de los reactivos hasta la superficie del sólido.

ii) Reacción química en la superficie del sólido entre este y los reactantes fluidos.

iii) Difusión desde la superficie del sólido hasta el seno del fluido de los productos líquidos o gaseosos de reacción.

Desde otro punto de vista se pone de manifiesto al considerar la ley de Fick que la velocidad de difusión de las distintas especies, ya sean reaccionantes o ya sean productos de reacción, a través de la capa límite que se forma junto a la superficie del sólido, es igual a:

$$\frac{dN}{dt} = - D S \frac{dC}{dx} \quad (3.33)$$

donde dN es la cantidad de sustancia que difunde en el tiempo dt a través de una superficie de área S , desde altas hasta bajas concentraciones, siendo (dC/dx) la variación de la concentración con el espesor de la capa límite. D es el coeficiente de difusión de la sustancia, que se define como la cantidad de esta que difunde en la unidad de tiempo a través de una superficie unidad, cuando el gradiente de concentración es igualmente la unidad. Su ecuación de dimensiones es pues $(L^2.T^{-1})$, siendo función de la naturaleza de la sustancia y de la temperatura.

De las cuatro variables básicas a considerar, dos de ellas velocidad de agitación y tamaño de partícula, tenían una influen--

cia decisiva en las etapas de difusión. Mediante la ecuación -----
(3.33) esto se comprende mejor, pues a menor tamaño de partícula -
se tiene mayor superficie por el mismo peso de sólido, con lo que
la velocidad de difusión es mayor al ser estas dos últimas magnitude
des, según lo indicado por la citada ecuación, directamente proporc
cionales.

Por otro lado, un aumento en la velocidad de agitación supone una disminución en el espesor de la capa límite, dx , con lo que la velocidad de difusión al ser inversamente proporcional a esta, se hace mayor.

En otro orden de cosas, la concentración y la temperatura tienen una influencia más acusada sobre la velocidad de la propia reacción química. La temperatura, porque la constante de velocidad de reacción en un proceso controlado por la reacción química depende exponencialmente de aquella, mientras que la dependencia del -- coeficiente de difusión de esta variable es lineal. La concentración, porque cuando esta tiene un valor bajo, la difusión es lenta y gobierna el proceso, pero cuando tiene un valor elevado, la difusión es rápida y la reacción química es la etapa controlante.

Pues bien, en función de estos fundamentos elementales, se obtuvieron los resultados que se muestran a continuación.

3.3.2.a. Elección de la velocidad de agitación.

Se han realizado varias experiencias en las que se mantuvieron constantes temperatura, concentración y tamaño de partícula del sólido, para poder observar la influencia de la cuarta variable que se considera, es decir, velocidad de agitación. Estas experiencias se han realizado a temperatura y concentración elevadas pues en estas condiciones la reacción química está favorecida y al

no ser la etapa más lenta del proceso cinético, no lo controla.

Con respecto al tamaño de partícula, se eligió un sólido cuyas dimensiones de grano no estaban comprendidas en un intervalo -- muy estrecho, concretamente las medidas iban de cero a 400 micras, -- si bien es cierto que aproximadamente el 40 % de este sólido era inferior en su tamaño a las 100 micras. De esta forma, al tener un -- diámetro de partícula pequeño la velocidad de difusión no estaba -- controlada por esta variable.

Las condiciones de operación, así como los valores de conversión encontrados conforme transcurría el tiempo de reacción para tres experiencias realizadas a 1000, 2000 y 3000 rpm. se muestran -- en la tabla 3.1, así como su representación gráfica en la figura --- 3.10.

De la observación de dichos resultados y de su representación gráfica, se pone de manifiesto que para velocidades de agitación crecientes, la velocidad del ataque aumenta, aunque esta tendencia se detiene a las 2000rpm., ya que la velocidad de disolución del sólido transcurre practicamente de igual forma a 3000 que a 2000 rpm. Esto nos indica que para agitaciones superiores a este último valor (2000 rpm.), el control del proceso deja de estar controlado por la etapa de difusión, siendo la etapa más lenta la de la reacción química y la que por tanto controla el proceso.

En función de estas observaciones, se decidió trabajar en regímenes de agitación distintos, es decir, a 1200 rpm. y a 2400 -- rpm., con lo que de esta forma tendríamos ocasión de conocer, mediante la realización de las experiencias adecuadas, las magnitudes cinéticas asociadas a cualquiera de los dos controles. Es necesario no obstante indicar, que si bien en vez de a 1200 rpm. se podía haber trabajado con unas revoluciones un 50 %, por lo menos, más ba--

Tabla 3.1

Variación de la conversión con el tiempo de reacción en --
función de la velocidad de agitación.

Concentración de HBr = 7 molar ; Temperatura = 50 °C.

Tiempo (min.)	Conversión . 10^3		
	1000 rpm.	2000 rpm.	3000 rpm.
1	539	639	669
2		818	845
3	779	919	931
4		941	962
5	923		979
6		996	
7	979		
9	993		
11	998		
13	1000		

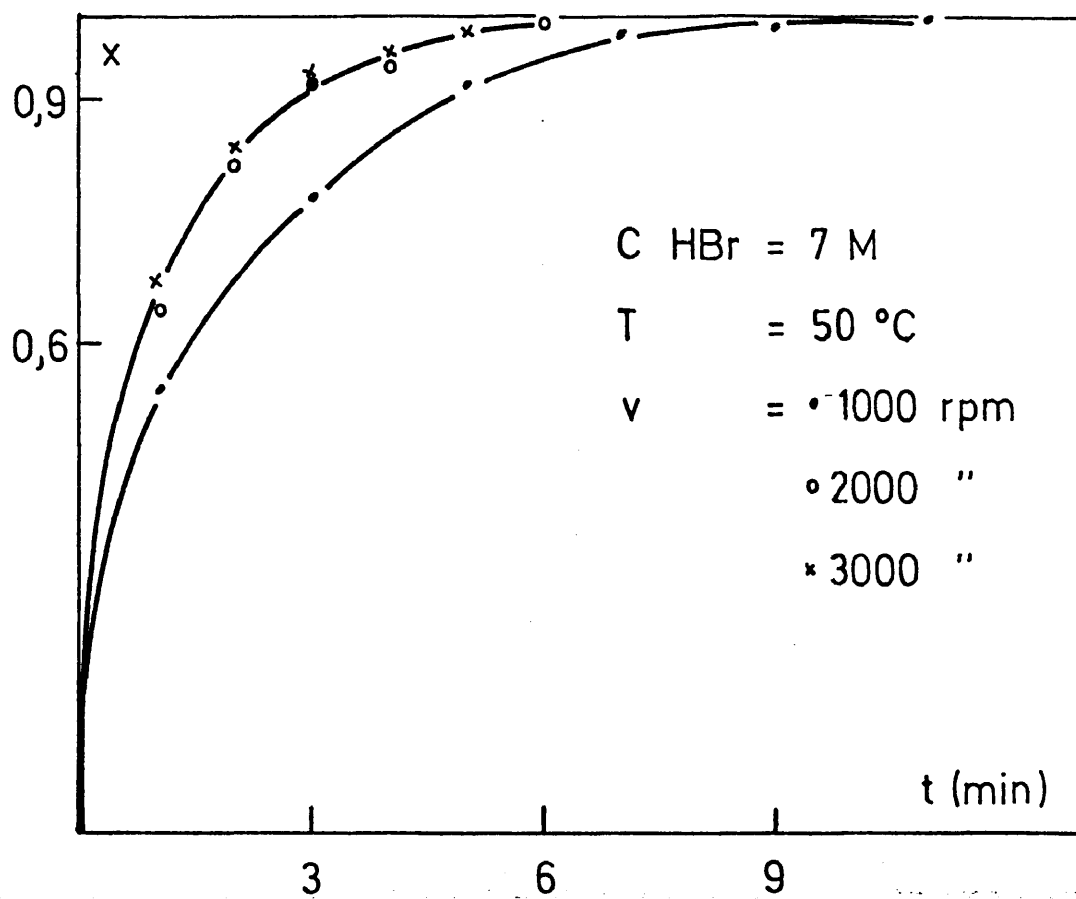



Figura 3.10.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción en función de la velocidad de agitación.



jas, esto no era aconsejable porque para valores tan bajos de la agitación se observaba que el sólido, debido a su gran densidad y a las condiciones fluodinámicas dentro del reactor, quedaba sedimentado en la parte baja de este, no produciéndose por tanto el contacto con las soluciones atacantes en condiciones que nos permitiesen tener la seguridad de que los resultados experimentales eran fiables y reproducibles.

3.3.2.b. Elección del tamaño de partícula.

La elección del tamaño de partícula no se realizó en función de ninguna experiencia previa, sino que se eligieron desde un principio con criterios lógicos y pensando en las limitaciones que imponían la fusión y solidificación del sólido, las distintas medidas de cada fracción.

Así dentro del margen de tamaños de partícula de que se disponía y que según habíamos visto estaba comprendido entre 0 y 400 micras con once fracciones distintas entre ambos tamaños, se eligieron las fracciones que después de tamizado el sólido tenían las dimensiones mínimas y máximas siguientes: 100 a 120 micras, 200 a 250 micras y 300 a 400 micras. Con la selección de estos tamaños pensamos que se cubría, de la mejor forma, todo un "espectro" de tamaños hasta un relativamente alto valor de 400 micras. Pensamos además, que el trabajar con tamaños mayores no tiene ningún interés práctico, pues es muy improbable el ataque de un mineral con un tamaño de grano tan grande y que al mismo tiempo tenga separadas totalmente ganga y mena.

3.3.2.c. Elección de la concentración.

Como sabemos, tanto la concentración como la temperatura son las variables clásicas que influyen sobre todo en la etapa de-

reacción química en la superficie del sólido. Por esta razón y para fijar sus valores extremos de trabajo, se han realizado series de experiencias en que las condiciones de agitación superan el límite de las 2000 rpm. que antes se establecía como frontera entre ambos controles, difusión o reacción química. Además en estas series de experiencias se eligió un tamaño de partícula pequeño, en este caso el más de los que se dispone. Entonces trabajando a 2400 rpm. y con un diámetro de partícula entre 100 y 120 micras tendremos la seguridad de que la etapa de difusión no es la más lenta.

Por fin, para estudiar el efecto de la concentración se tomó una temperatura media, es decir, ni muy alta ni muy baja, en este caso 30 °C, y se realizaron experiencias con concentraciones crecientes de ácido desde cuatro moles por litro. Se pudo constatar que a esta concentración la reacción no ocurría y que a una concentración 5 molar, ocurría pero en una extensión muy reducida y con un valor de conversión final por consiguiente bajo. Para concentraciones mayores se vió que los rendimientos del ataque se hacían apreciable y sorprendentemente mayores, transcurriendo la reacción para una concentración 7 M en HBr, no ya totalmente sino con una gran velocidad.

En la tabla 3.2 se indican los resultados encontrados para las concentraciones 6, 7 y 8 molar y en la figura 3.11 se representan graficamente.

Como se puede deducir de los resultados mencionados, no se debe trabajar a concentraciones superiores a 8 M en razón a que las velocidades de reacción son extremadamente grandes y el control del proceso se hace muy difícil como consecuencia de los tiempos de reacción tan pequeños que se obtienen. Por otro lado es difícil encontrar en el comercio un HBr que tenga concentraciones muy poco más grandes que ocho.

Tabla 3.2

Variación de la conversión con el tiempo de reacción en --
función de la concentración de HBr.

Velocidad de agitación = 2400 rpm. ; Tamaño de partícula = 100-120
micras ; Temperatura = 30 °C.

Tiempo (min.)	Conversión . 10^3		
	6 M	7 M	8 M
1	184	268	361
2	292	497	620
3		615	808
4	401	722	925
5		796	992
6	501		
7		881	
8	590		
9		947	
11	662	993	
14	746		
18	807		
23	863		
29	910		
34	943		

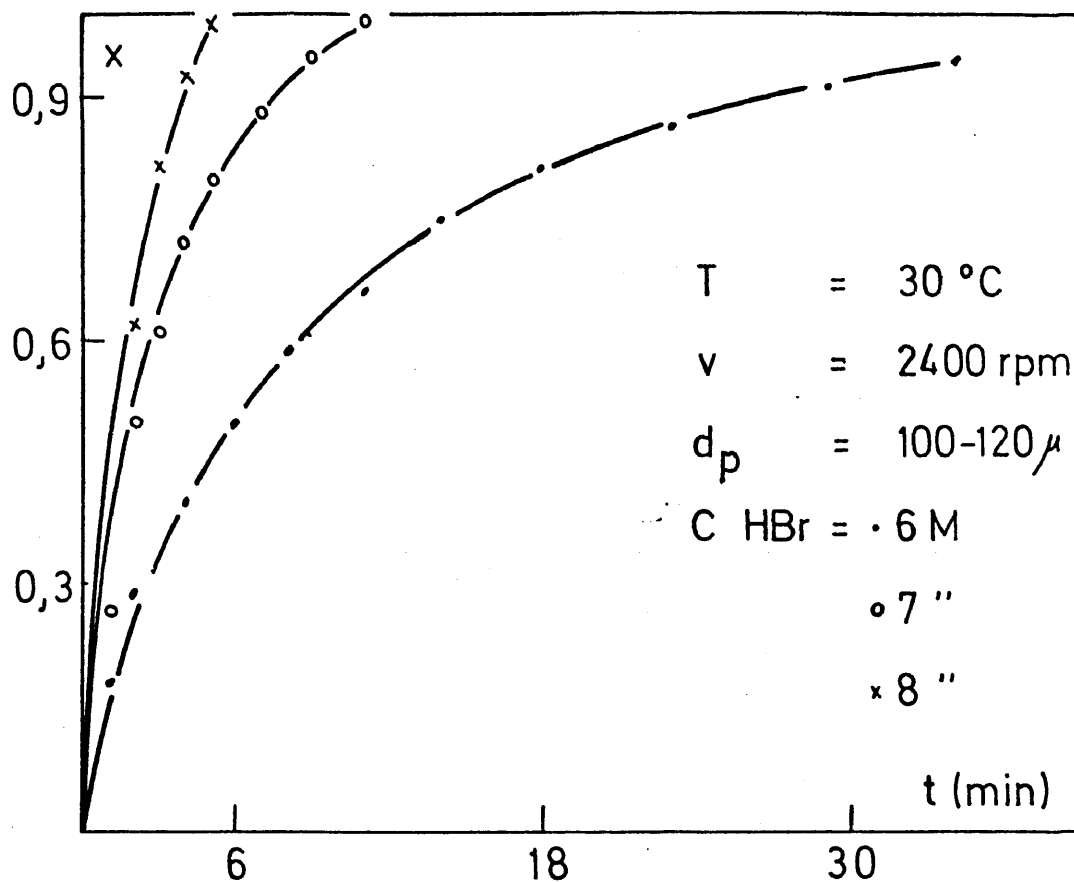



Figura 3.11.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción en función de la concentración de HBr.



En definitiva hemos de decir que se han realizado experiencias con valores de concentración en ácido bromhídrico iguales a 6, 7 u 8 molar.

3.3.2.d. Elección de la temperatura.

Por la misma razón que se indicaba en el Apartado anterior se eligieron para realizar estas experiencias de fijación de temperaturas, las condiciones de agitación y diámetro de partícula del sólido, de 2400 rpm y 100-120 micras respectivamente. Con respecto a la otra variable, concentración, se tomó un valor medio de 7 moles por litro en HBr. En estas condiciones se realizó una serie de ensayos cuyo valor más bajo de temperatura fué de 20 °C, pues no tenía sentido trabajar a otros valores más bajos que este de 20 °C considerado practicamente ambiente, sobre todo también, al considerar un trabajo como el que nos ocupa concebido sobre todo por su proyección y aplicación práctica.

Los resultados de los ensayos realizados se muestran en la tabla 3.3 y su representación gráfica en la figura 3.12. Como se puede observar del estudio de estos resultados, no tiene tampoco sentido el trabajar a temperaturas superiores a 50 °C, porque a esta temperatura la velocidad de reacción ya es lo suficientemente rápida como para que ocurra lo mismo que con las concentraciones superiores a 8 molar, es decir, que el control del proceso sea extremadamente dificultoso al completarse el ataque en pocos segundos.

Así pues, se ha trabajado con cuatro valores de temperatura: 20, 30, 40 y 50 °C.

3.3.3. Experiencias realizadas y resultados obtenidos.



Tabla 3.3

Variación de la conversión con el tiempo de reacción en --
función de la temperatura.

Velocidad de agitación = 2400 rpm. ; Tamaño de partícula = 100-120
micras ; Concentración de HBr = 7 molar.

Tiempo (min.)	Conversión . 10^3			
	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
1		268	308	571
2	351	497	562	892
2,7				999
3	475	615	737	
4		722		
5	663	796	898	
6			950	
7	765	881	984	
7,6			999	
9		947		
11	902	993		
15	955			
20	990			
23	999			

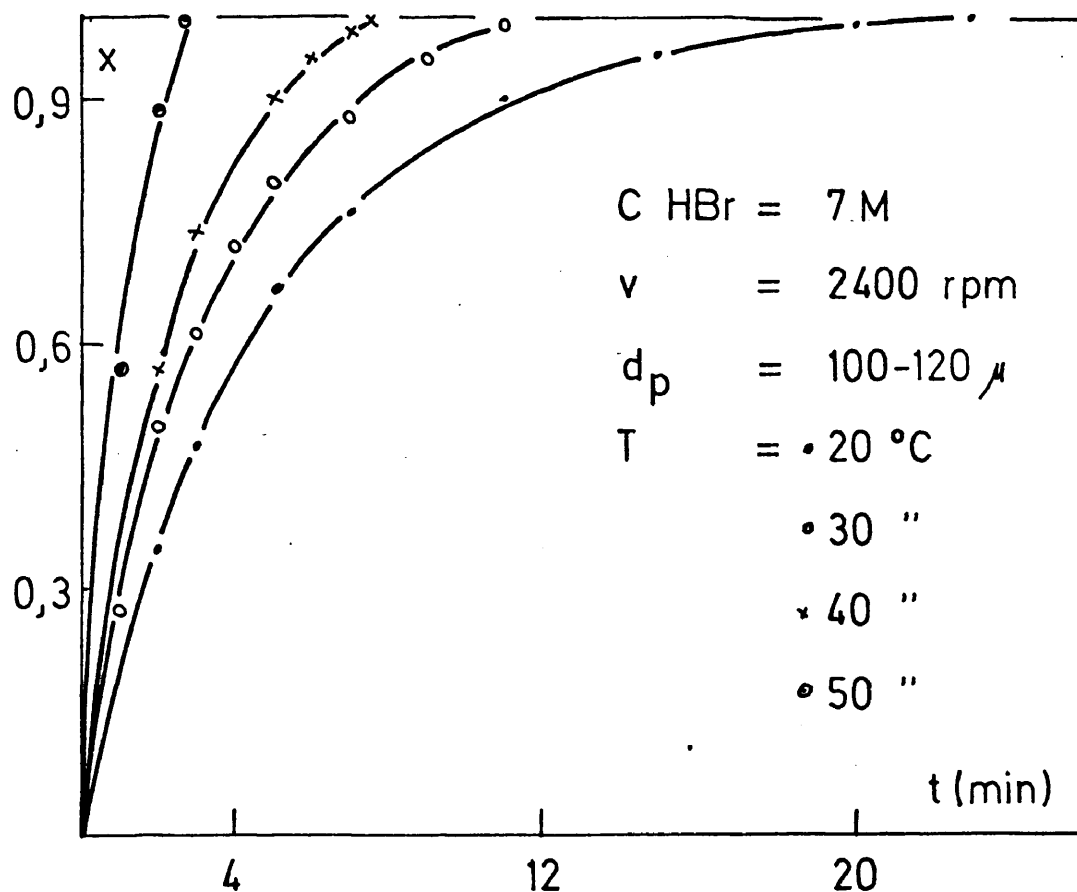


Figura 3.12.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción en función de la temperatura.



A la vista de las experiencias previas se planteó todo -- nuestro trabajo experimental tratandose siempre de encontrar, tanto cualitativa como cuantitativamente, la influencia de las cuatro variables en la cinética global de la reacción que estamos considerando. Así se han realizado todas las experiencias que completan -- las posibles combinaciones entre todos los valores tomados para -- las distintas variables. Las experiencias se han dividido para su exposición y estudio, en dos grupos bien diferenciados: experien-- cias realizadas a 1200 rpm. y experiencias realizadas a 2400 rpm.-- La razón de esta división se encuentra en el hecho de que pensamos que a 1200 rpm. el proceso va a estar controlado por un mecanismo de transferencia de materia entre el seno del fluido reaccionante-- (disolución de HBr) y la superficie del sólido (HgS), mientras que a 2400 rpm. e igualmente en función de lo encontrado en las expe-- riencias previas, el mecanismo o la etapa más lenta que va a con-- trolar el proceso, pensamos que va a ser la reacción química en la superficie del cinabrio sólido. Estos controles de la cinética por una etapa u otra, que en un principio se están aventurando como hi-- pótesis, tendremos ocasión de confirmarlos o no, cuando en el Apar-- tado correspondiente a la discusión de los resultados y por medio de los modelos cinéticos adecuados, se encuentren las magnitudes -- cinéticas que definen y acompañan invariablemente, en diversas con-- diciones, al proceso que se estudia.

Debido al gran número de experiencias realizadas y para lo-- grar su rápida y fácil identificación, ha sido necesario recurrir-- para nombrarlas a una determinada nomenclatura. En esta nomenclatu-- ra se hace uso de dos letras (la primera mayúscula que representa-- el tamaño de partícula y la segunda minúscula que indica las condi-- ciones de agitación) y de tres números situados a continuación de-- aquellas (el primer número hace referencia a la temperatura y los-- dos últimos a la concentración). Así los tres tamaños de partícula-- elegidos se corresponden con las siguientes tres letras mayúsculas:



<u>Letras</u>	<u>Tamaño (micras)</u>
A	100-120
C	200-250
D	300-400,

las dos velocidades de agitación con las dos siguientes letras minúsculas:

<u>Letras</u>	<u>Velocidad de agitación (rpm.)</u>
a	1200
c	2400.

A continuación de esta letra minúscula se indica la temperatura haciendo uso de un número que puede ser 2, 3, 4 ó 5 que corresponde a 20, 30, 40 ó 50 °C respectivamente. Por último, la nomenclatura adoptada incorpora otros dos números que pueden ser 60, 70 u 80 y que indican respectivamente que la reacción se ha realizado con una concentración en ácido 6, 7 u 8 molar.

Un ejemplo nos aclarará esta nomenclatura: la experiencia-Ac370, se habrá realizado con un tamaño de partícula de sólido comprendido entre 100 y 120 micras, a 2400 rpm., a 30 °C y con una -- concentración de HBr igual a 7 molar.

3.3.3.a. Resultados obtenidos a 1200 rpm.

Se han realizado a este régimen de revoluciones por minuto 36 ensayos o experiencias que corresponden a todas las combinaciones que es posible hacer entre las tres variables que se consideran una vez que se fijó la velocidad de agitación que es la cuarta variable que se estudia.

Para todas estas experiencias se calculó la variación de -



la conversión con el tiempo de reacción a partir de los datos que se obtuvieron de volumen de gas en la bureta de Hempel que incorpora el aparato experimental. Un ejemplo de cálculo se muestra en el Apartado correspondiente del Apéndice que se incluye al final de la presente Memoria.

Estos valores de conversión para cada tiempo de reacción y para cada combinación de variables, se encuentran reseñados en las Tablas 3.4 a 3.15 y su representación gráfica en las figuras 3.13 a 3.24. Como se puede observar, en estas tablas y figuras las experiencias se agrupan de tres en tres.

3.3.3.b. Resultados obtenidos a 2.400 r.p.m.

En este régimen de agitación tan sólo se han realizado, como se podrá observar, 27 experiencias debido a que, en función de los resultados encontrados en los ensayos previos y en los realizados a 1200 r.p.m., se puso de manifiesto el hecho de que los ensayos realizados a 20 °C y sobre todo con una concentración de ácido 6 molar, dan lugar a unos resultados muy pobres en cuanto al rendimiento del ataque del cinabrio. Esto hizo que nos hayamos decidido a prescindir de los datos que se obtienen para los tres tamaños de partícula y para las tres concentraciones, cuando se trabaja con una temperatura de 20 °C, pues lo que estos resultados iban a aportar a la discusión cinética es ciertamente poco.

Así pues los resultados de los ensayos que por fin se han realizado a 2400 r.p.m., se encuentran reflejados en las tablas 3.16 a 3.24, así como su representación gráfica en las figuras 3.25 a 3.33. También aquí y a semejanza de como se ha hecho con los resultados a 1200 r.p.m., las experiencias se exponen agrupadas de tres en tres.



Tabla 3.4

Variación de la conversión con el tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	Conversión . 10^3		
	Aa260	Aa270	Aa280
1	90	117	115
2		204	230
3	188	278	383
4		377	548
5	266	482	683
6		582	798
7	330	670	910
8		775	
9	417	865	
10		906	
11	461	974	
14	527		
17	608		
20	657		
24	718		
28	782		
32	825		
37	860		
43	909		
50	933		
59	985		



Tabla 3.5

Variación de la conversión con el tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	Conversión . 10^3		
	Aa360	Aa370	Aa380
1	131	158	237
2			452
3	300	459	626
4			792
5	474	689	920
7	615	882	
10	787		
13	923		



Tabla 3.6

Variación de la conversión con el tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	Conversión . 10^3		
	Aa460	Aa470	Aa480
1	157	153	382
2	300	357	660
3	430	533	821
4	547	706	968
5		808	999
6	740	879	
7		943	
8	880	989	
10	966		
11	990		



Tabla 3.7

Variación de la conversión con el tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	Conversión . 10^3		
	Aa560	Aa570	Aa580
1	232	236	482
2	413		822
3	571	733	984
4	698	897	
5	816	990	
7	960		
8	993		



Tabla 3.8

Variación de la conversión con el tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	Conversión . 10^3		
	Ca260	Ca270	Ca280
1		111	86
2	128		
3		254	289
4	195		
5		397	486
7		525	617
8	313		
9		641	776
11		735	877
12	351		
13			966
14		854	
16	403		997
17		930	
20		997	
22	468		
28	525		
34	589		
40	623		
50	682		
60	727		
75	810		



Tabla 3.9

Variación de la conversión con el tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	Conversión . 10^3		
	Ca360	Ca370	Ca380
1	104	100	132
3	181	272	367
5		474	667
6	291		
7		640	879
8			940
9		798	
10	415		
11		915	
15	556		
20	655		
27	779		
34	875		
42	949		
50	994		



Tabla 3.10

Variación de la conversión con el tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	Conversión . 10^3		
	Ca460	Ca470	Ca480
1	53	62	176
2		176	386
3	180	298	554
4		420	
5	283	568	786
6		677	
7			948
8	424	830	
11	567	944	
14	692		
17	788		
21	887		
25	963		



Tabla 3.11

Variación de la conversión con el tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	Conversión . 10^3		
	Ca560	Ca570	Ca580
1	144	253	221
2	295	462	498
3	430	634	701
4		779	849
5	663	888	939
6,6		999	
7	837		
9	956		



Tabla 3.12

Variación de la conversión con el tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	Conversión . 10^3		
	Da260	Da270	Da280
1	86	81	98
2	129		143
3		130	
4	210		307
5		203	
6	256		453
7		274	
8	287		
9		338	641
11	328		
12		404	778
15	371	488	906
18		560	964
20	388		
22		640	998
26	431	722	
31		788	
33	474		
38		849	
40	520		
48		901	
50	575		
58		939	
60	618		
72	664		
83	704		
95	747		



Tabla 3.13

Variación de la conversión con el tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	Conversión . 10^3		
	Da360	Da370	Da380
1	55	96	111
2		178	202
3		247	293
4	166		390
5		413	
6			594
8	302	591	798
10			962
11		718	
12	426		
15		860	
17	529		
19		955	
22		992	
23	638		
30	734		
38	822		
47	891		
57	950		



Tabla 3.14

Variación de la conversión con el tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	Conversión . 10^3		
	Da460	Da470	Da480
1	71	74	
2	206	151	379
3		266	492
4		371	607
5		483	715
6	388	560	801
7		678	
8		762	921
9	546	834	
10		895	992
12	681	949	
16	824		
20	925		
24	983		
27	999		



Tabla 3.15

Variación de la conversión con el tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	Conversión . 10^3		
	Da560	Da570	Da580
1	156	140	203
2			399
3	303	355	601
4			740
5	466	603	867
7	603	792	988
9	712	928	
11	807	996	
13	876		
15	936		
17	984		
18	999		

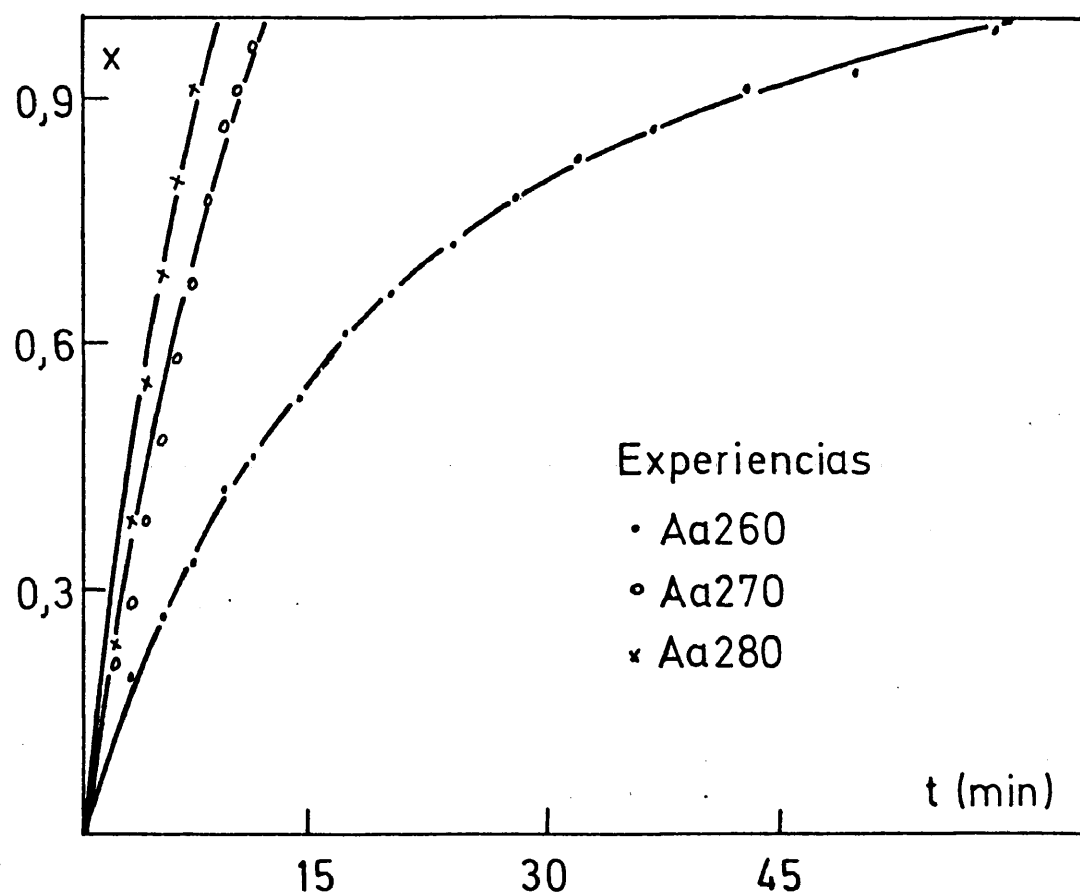


Figura 3.13.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción.

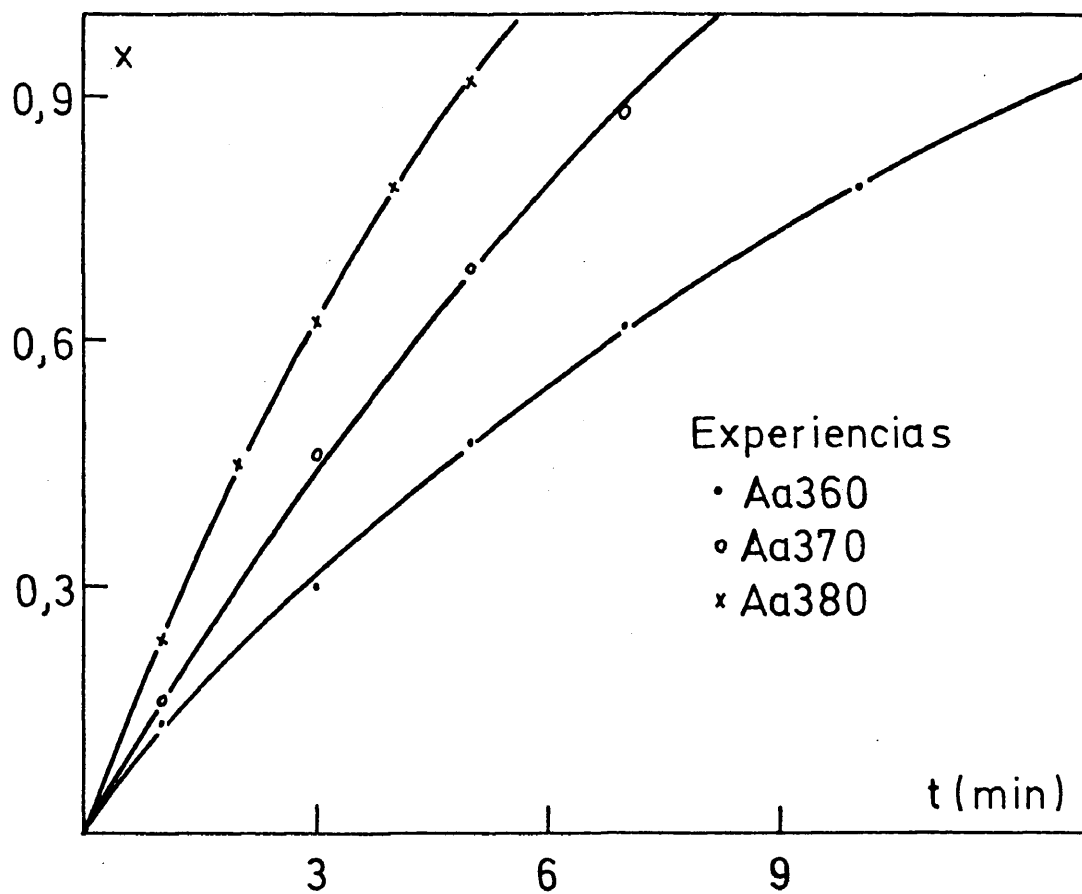


Figura 3.14.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción.

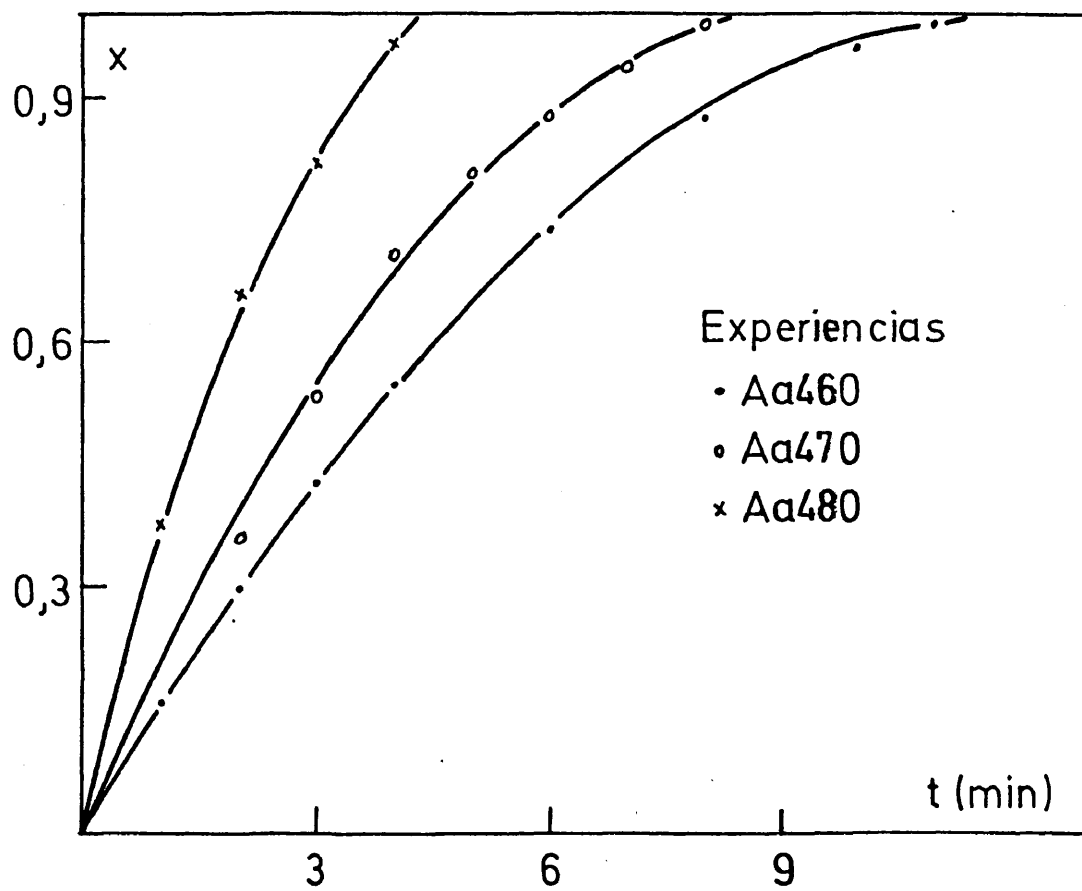


Figura 3.15.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción.

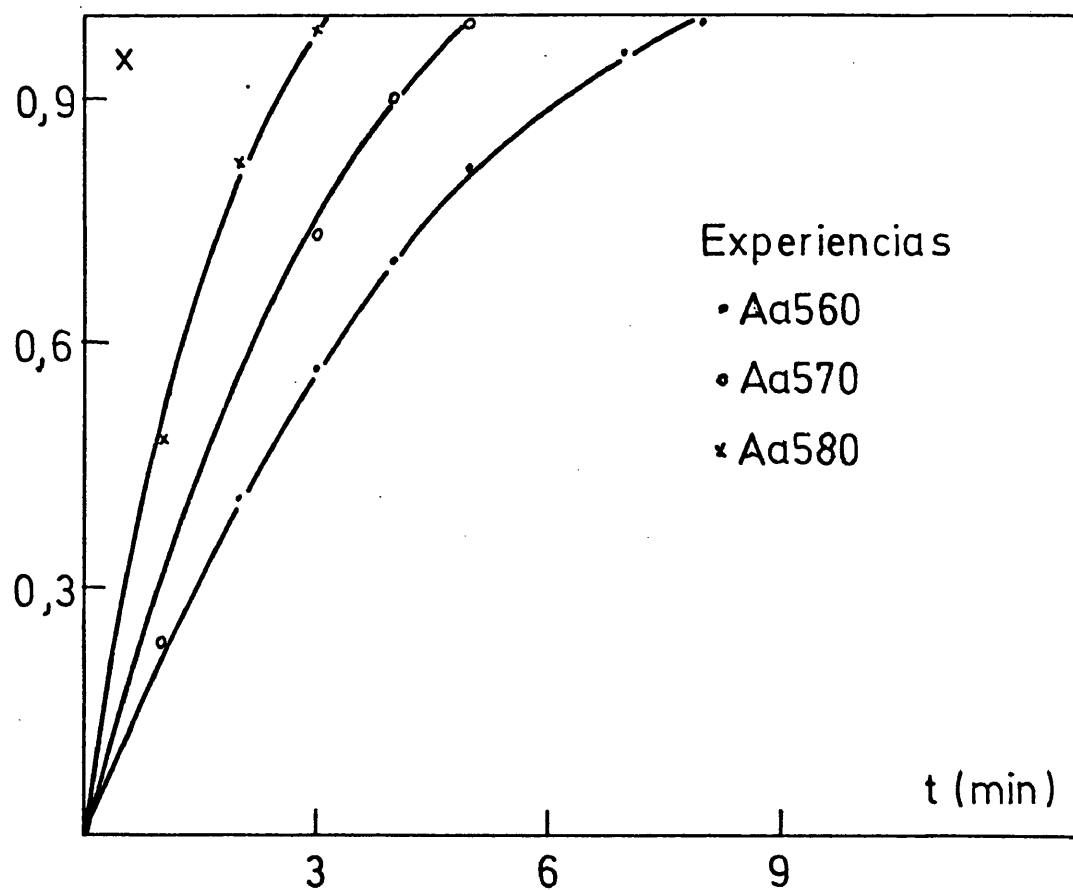


Figura 3.16.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción.

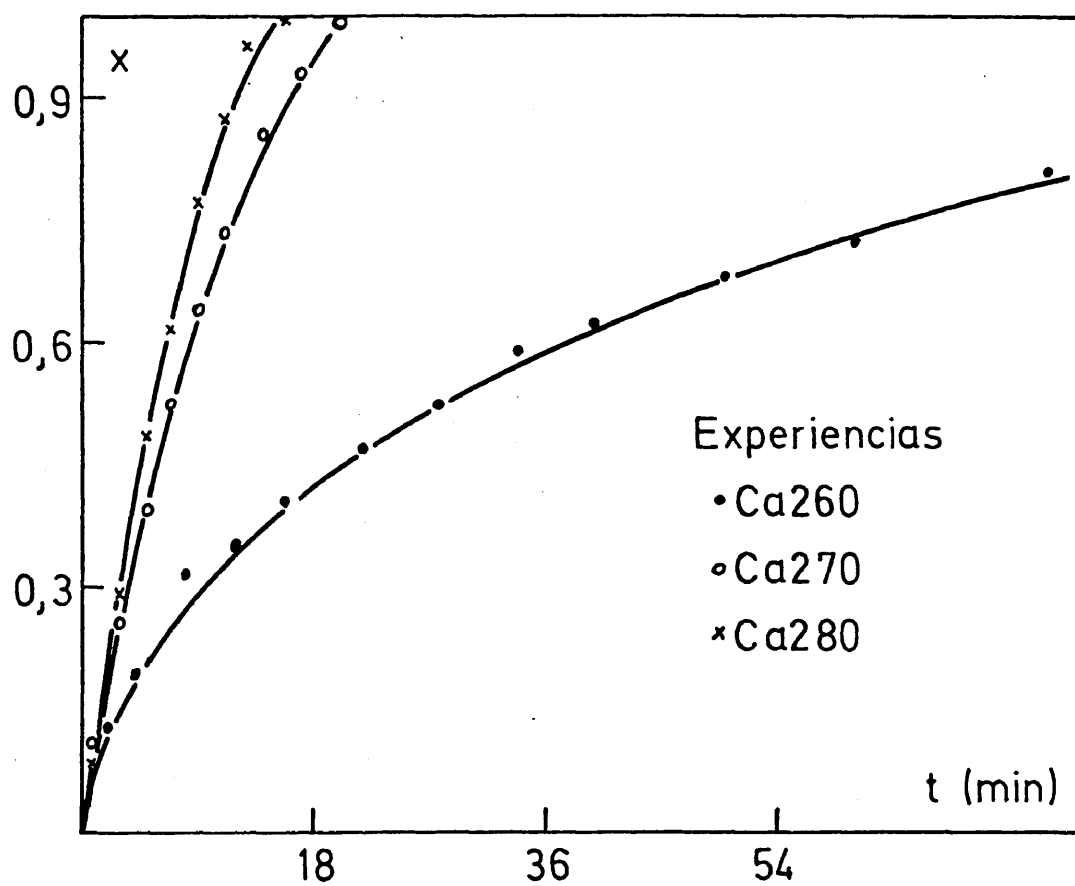


Figura 3.17.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción.

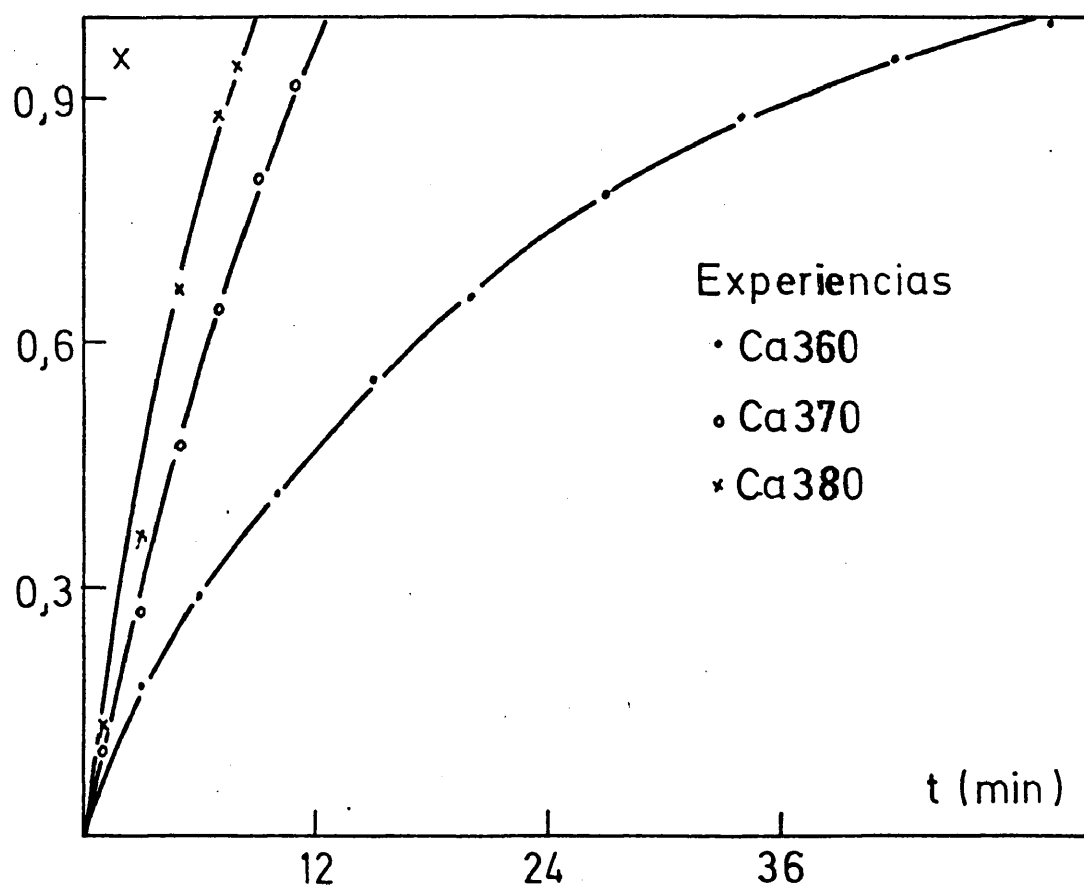


Figura 3.18.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción.

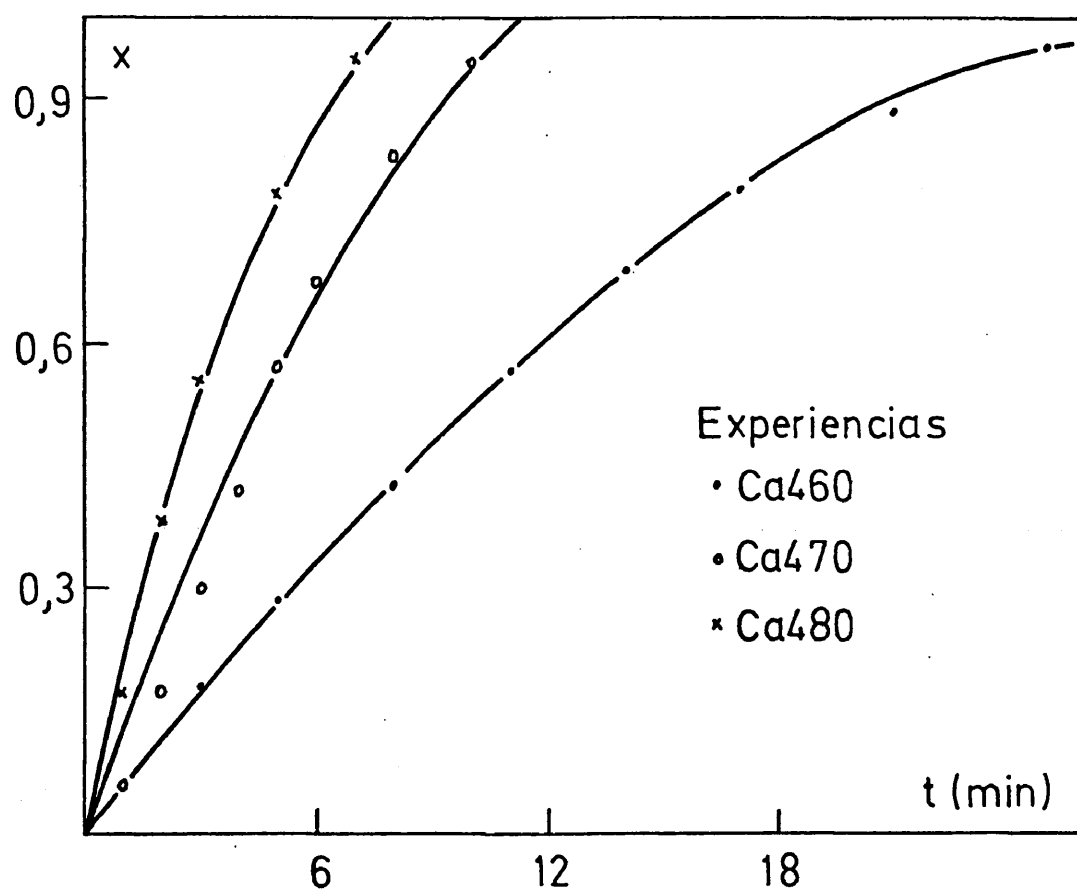


Figura 3.19.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción.

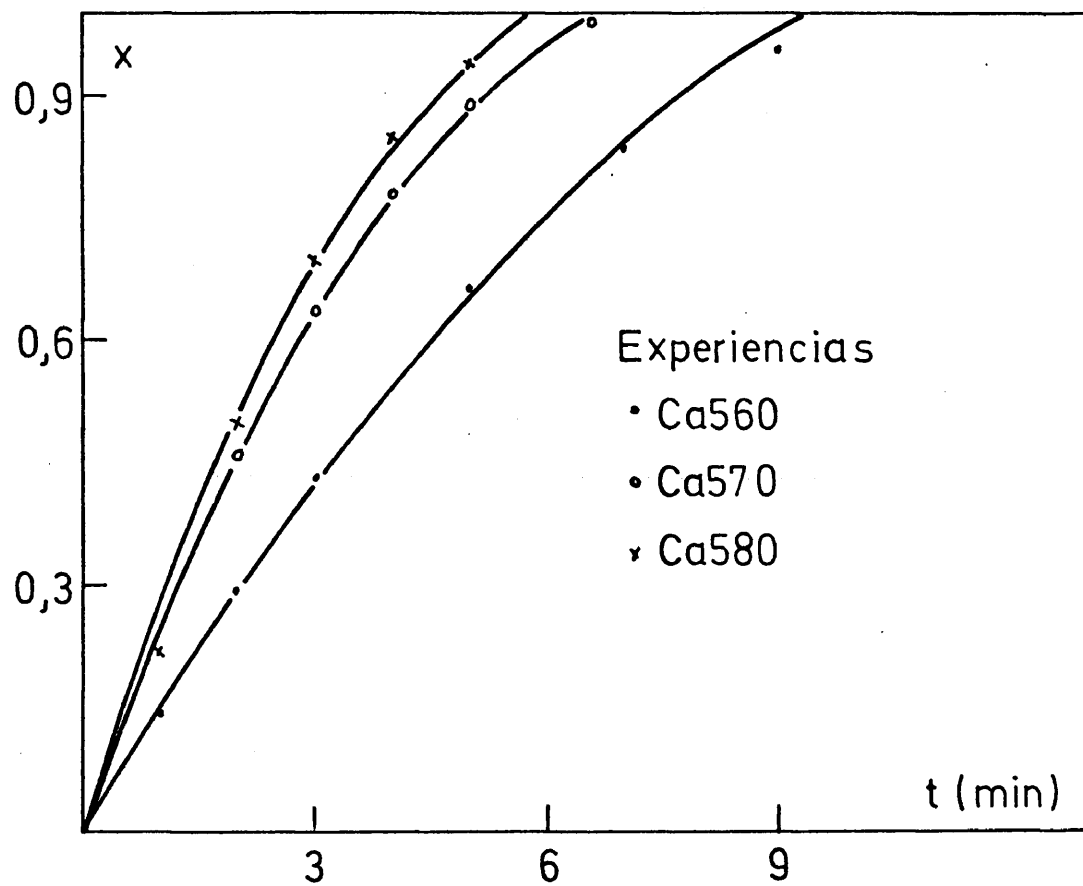


Figura 3.20.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción.

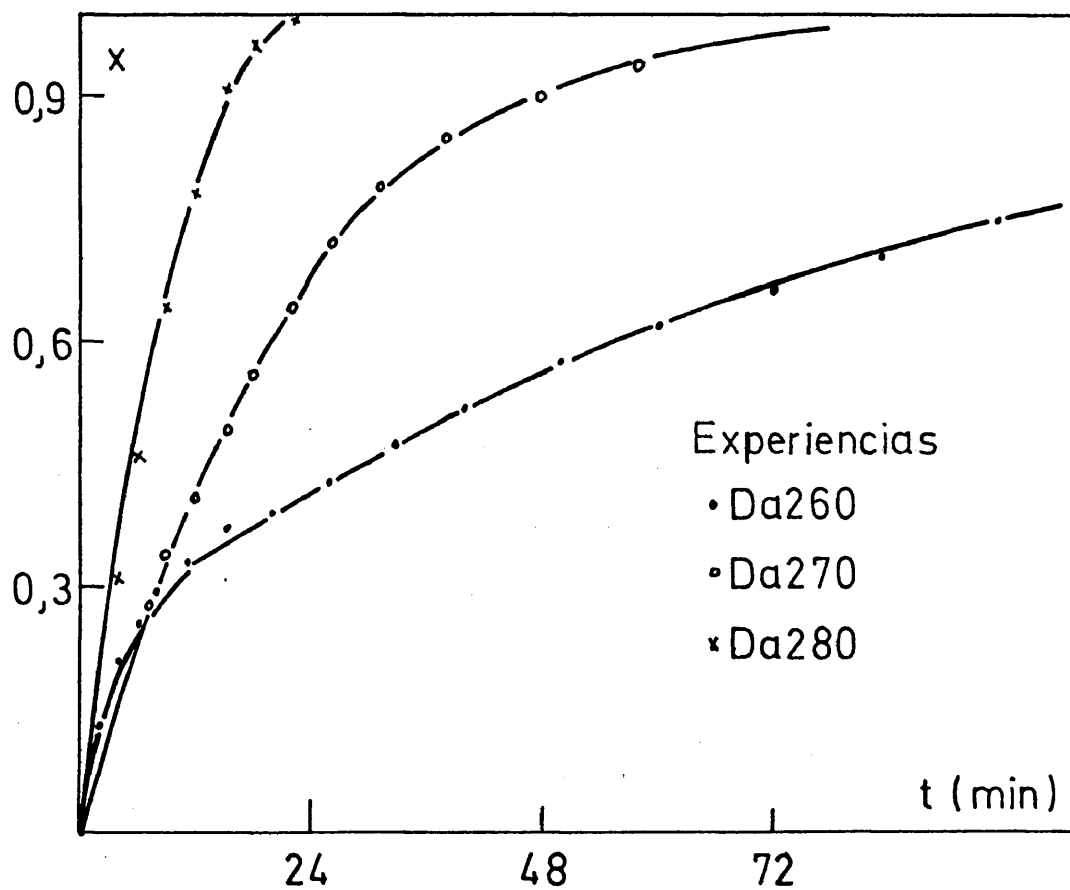


Figura 3.21.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción.

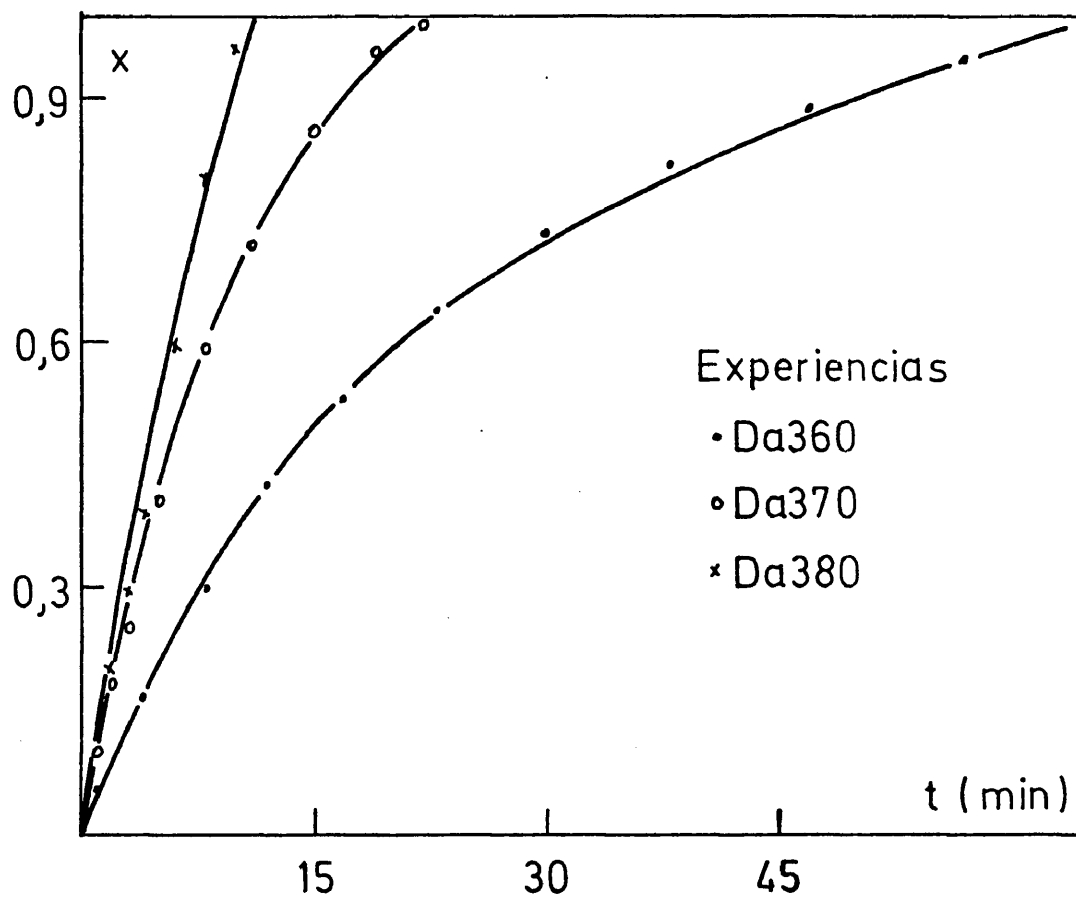


Figura 3.22.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción.

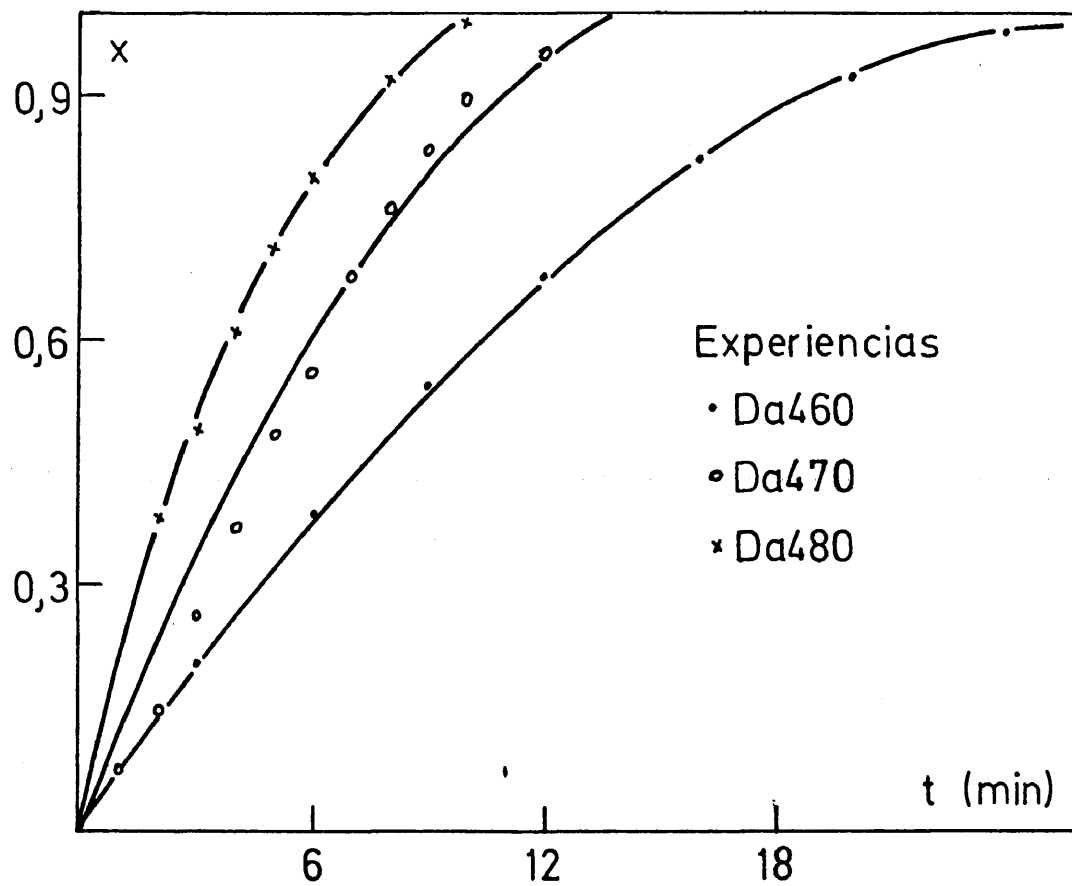


Figura 3.23.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción.

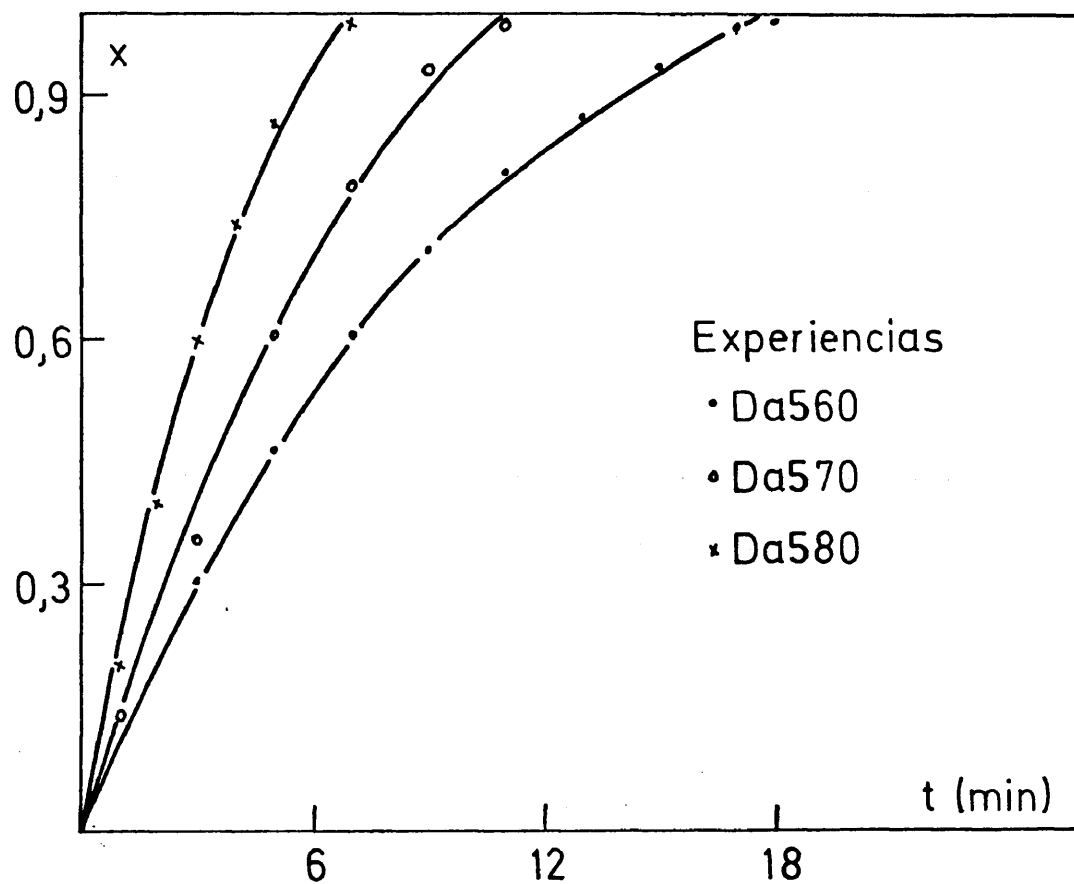


Figura 3.24.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción.



Tabla 3.16

Variación de la conversión con el tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	Conversión . 10^3		
	Ac360	Ac370	Ac380
1	184	268	361
2	292	497	620
3		615	808
4	401	722	925
5		796	992
6	501		
7		881	
8	590		
9		947	
11	662		
14	746		
18	807		
23	863		
29	910		
34	943		



Tabla 3.17

Variación de la conversión con el tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	Conversión . 10^3		
	Ac460	Ac470	Ac480
1	223	308	537
2	347	562	835
2,5			923
3	456	737	969
3,3			999
5	575	898	
6		950	
7	666	984	
7,6		999	
10	772		
13	856		
17	916		
22	957		
28	985		
31	992		



Tabla 3.18

Variación de la conversión con el tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	Conversión . 10^3		
	Ac560	Ac570	Ac580
1	308	571	770
2	532	892	993
2,7		999	
3	690		
4,5	845		
6	945		
7	984		
7,5	999		



Tabla 3.19

Variación de la conversión con el tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	Conversión . 10^3		
	Cc360	Cc370	Cc380
1	184	255	317
2	278	402	570
3	346	513	777
4			876
5	422	665	
6			967
7	495	785	
7,5			996
9		861	
10	551		
12		948	
14	641		
18	687		
23	752		
29	816		
36	862		
44	889		
54	927		
60	952		
68	960		



Tabla 3.20

Variación de la conversión con el tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	Conversión . 10^3		
	Cc460	Cc470	Cc480
1	208	249	426
2		495	721
3	311	689	883
4		800	971
4,5			995
5	378		
6		896	
8	476	955	
9		985	
11	587		
15	715		
19	798		
24	870		
30	926		
38	965		
41	985		
44	996		



Tabla 3.21

Variación de la conversión con el tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	Conversión . 10^3		
	Cc560	Cc570	Cc580
1	215	410	708
2	314	721	934
2,5			991
3	397	902	
4		983	
5	574		
7	708		
9	799		
12	887		
15	937		
19	968		
24	976		



Tabla 3.22

Variación de la conversión con el tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	Conversión . 10^3		
	Dc360	Dc370	Dc380
1		128	243
2	233	244	463
3			648
4	318	431	750
6	376	587	902
7			946
8			978
9	438	751	999
12	487		
13		895	
16	541		
17		980	
20	580	991	
25	622		
35	683		
50	738		
70	804		



Tabla 3.23

Variación de la conversión con el tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	Conversión . 10^3		
	Dc460	Dc470	Dc480
1	152	206	425
2		382	683
3	249		850
4		652	946
5	321		989
6		829	998
8	410		
9		963	
11	483	994	
18	617		
22	682		
28	760		
35	826		
45	901		
55	956		
65	998		



Tabla 3.24

Variación de la conversión con el tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	Conversión . 10^3		
	Dc560	Dc570	Dc580
1	263	347	533
2	364	629	865
3	449	821	965
4		938	
5	564	993	
7	653		
9	740		
12	848		
15	923		
18	982		

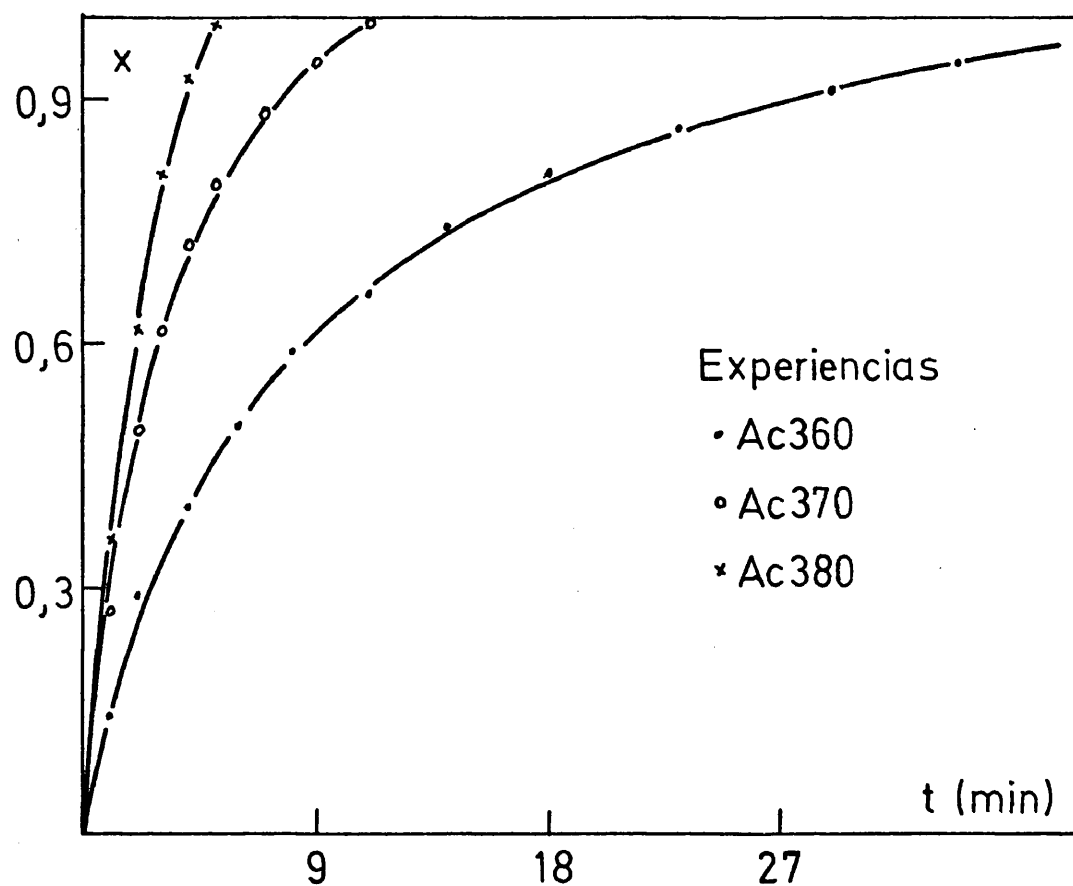


Figura 3.25.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción.

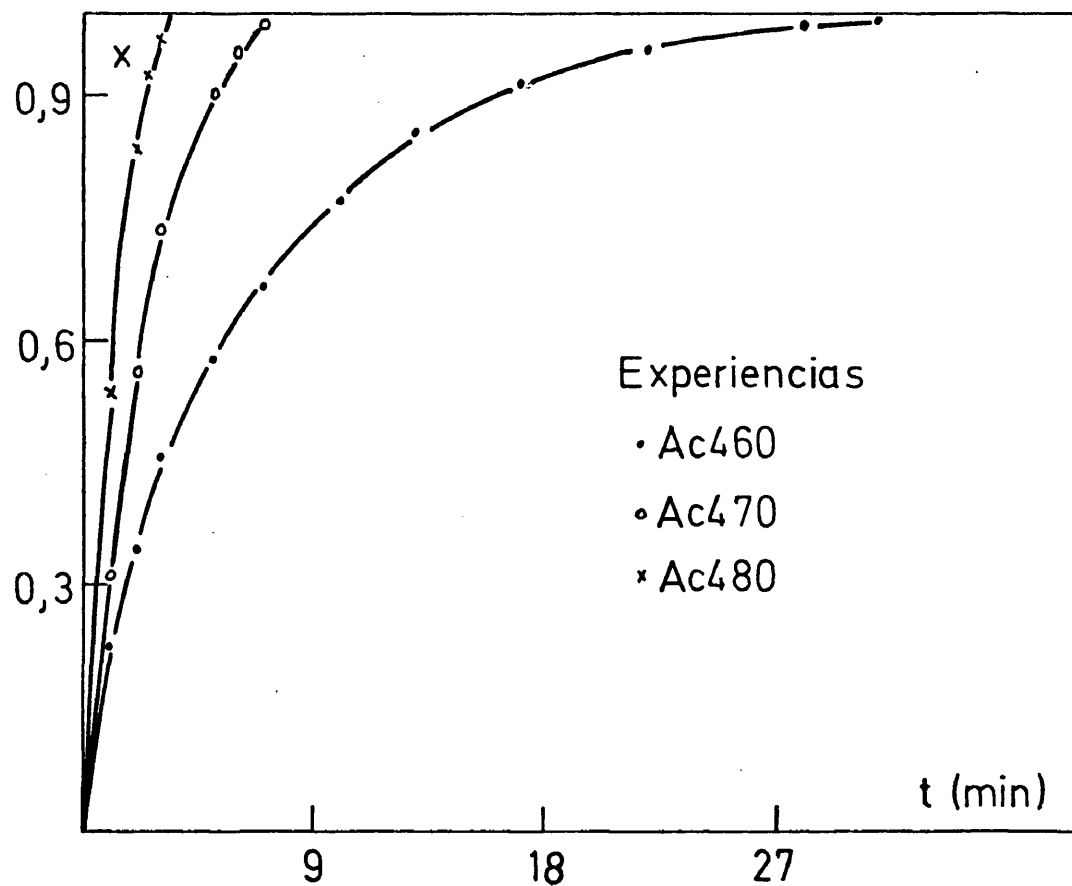


Figura 3.26.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción.

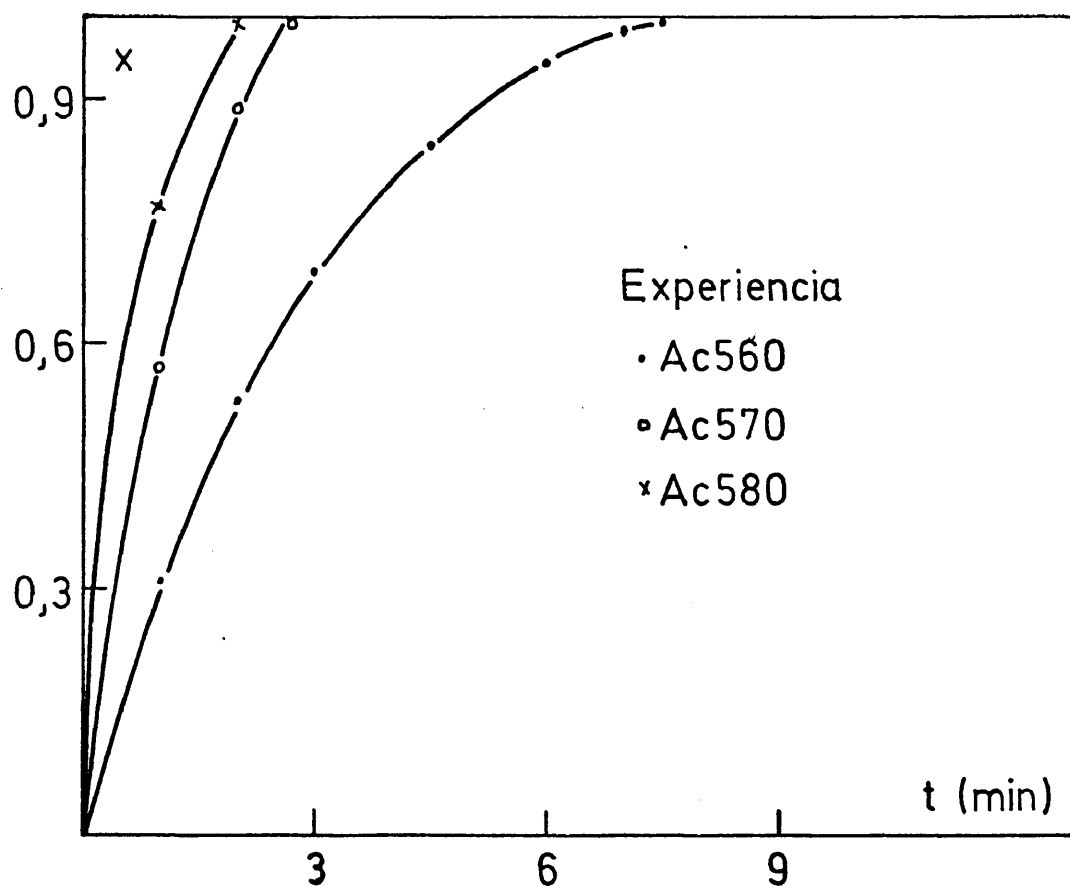


Figura 3.27.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción.

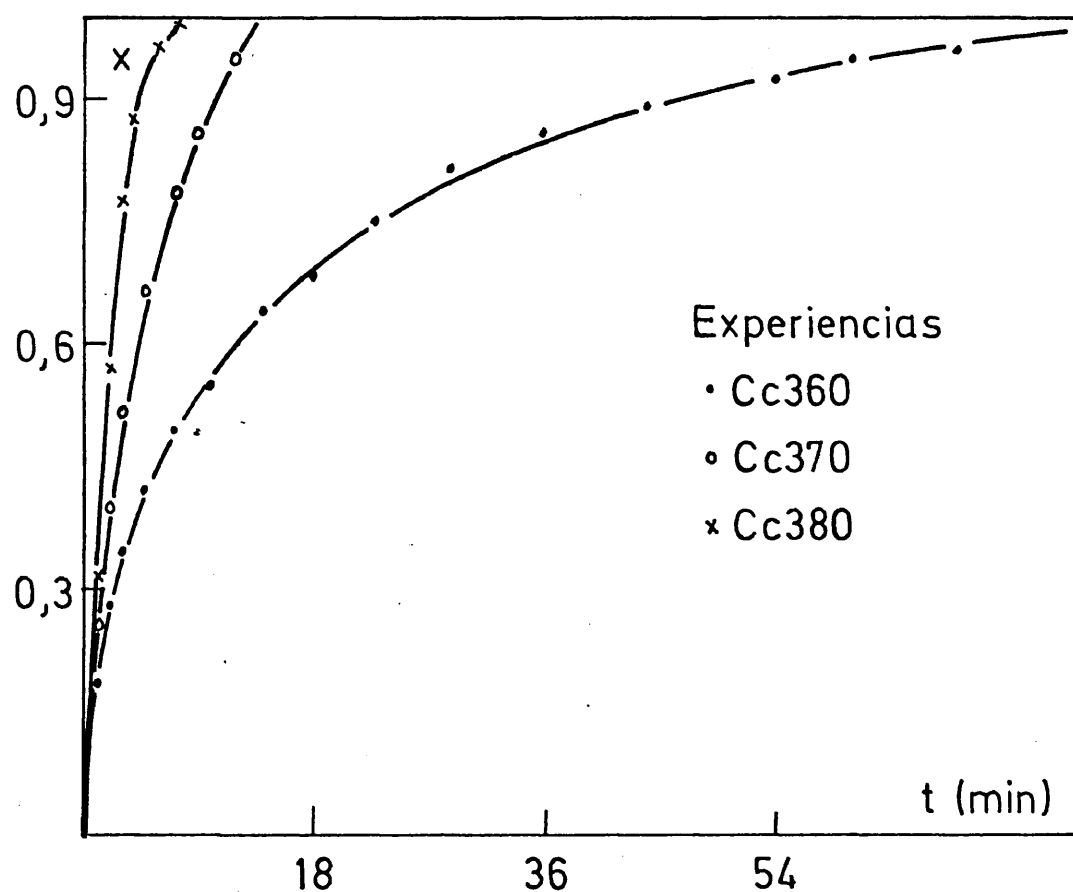


Figura 3.28.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción.

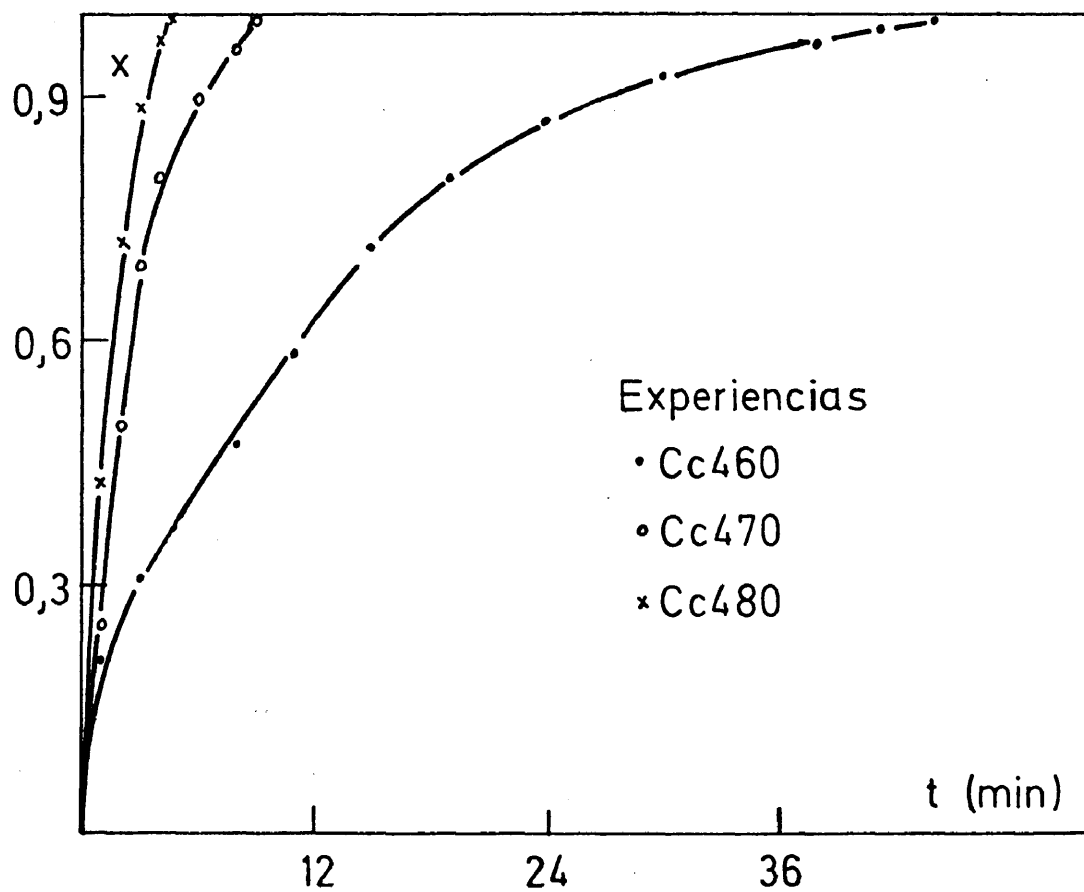


Figura 3.29.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción.

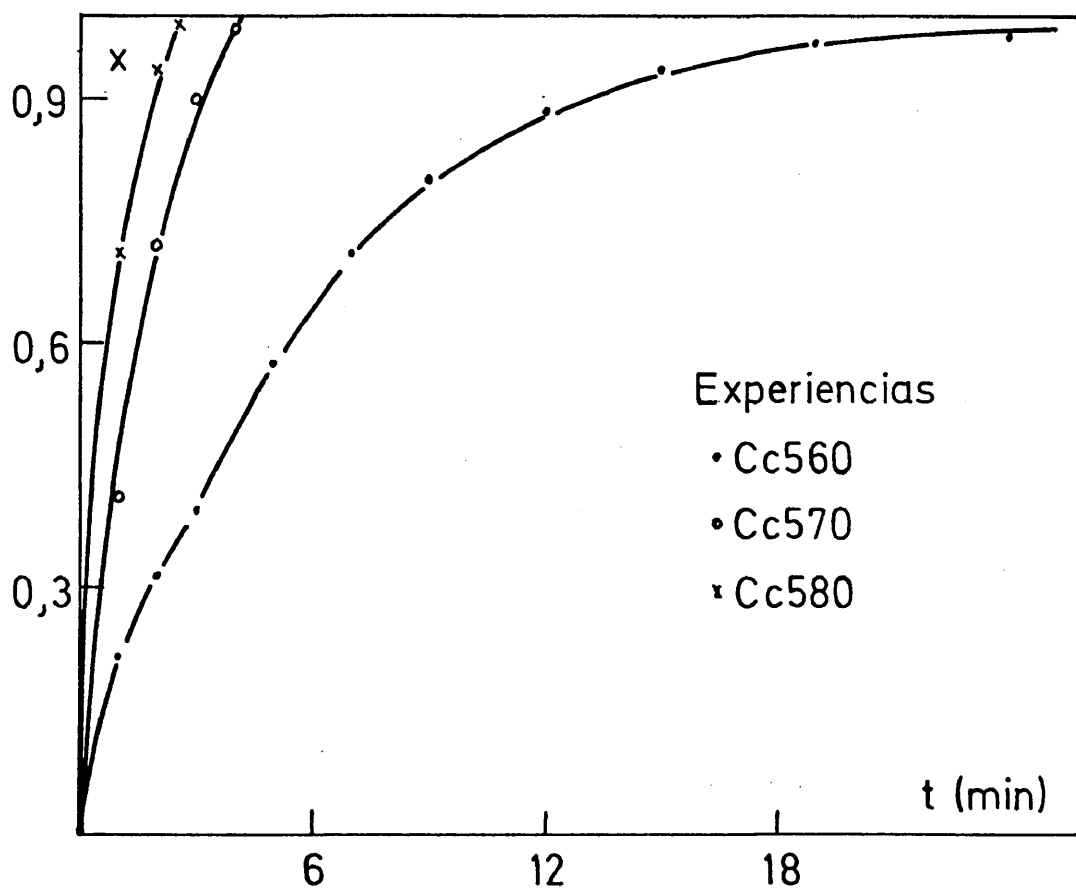


Figura 3.30.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción.

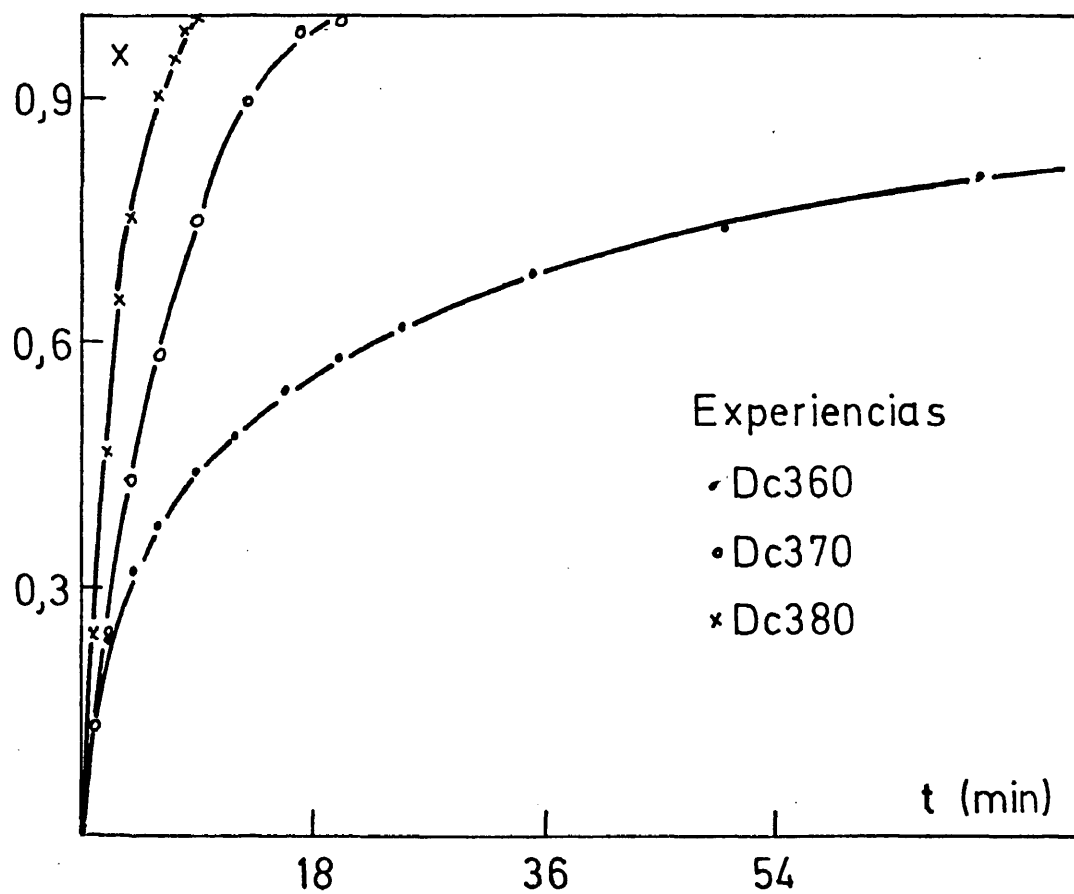


Figura 3.31.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción.

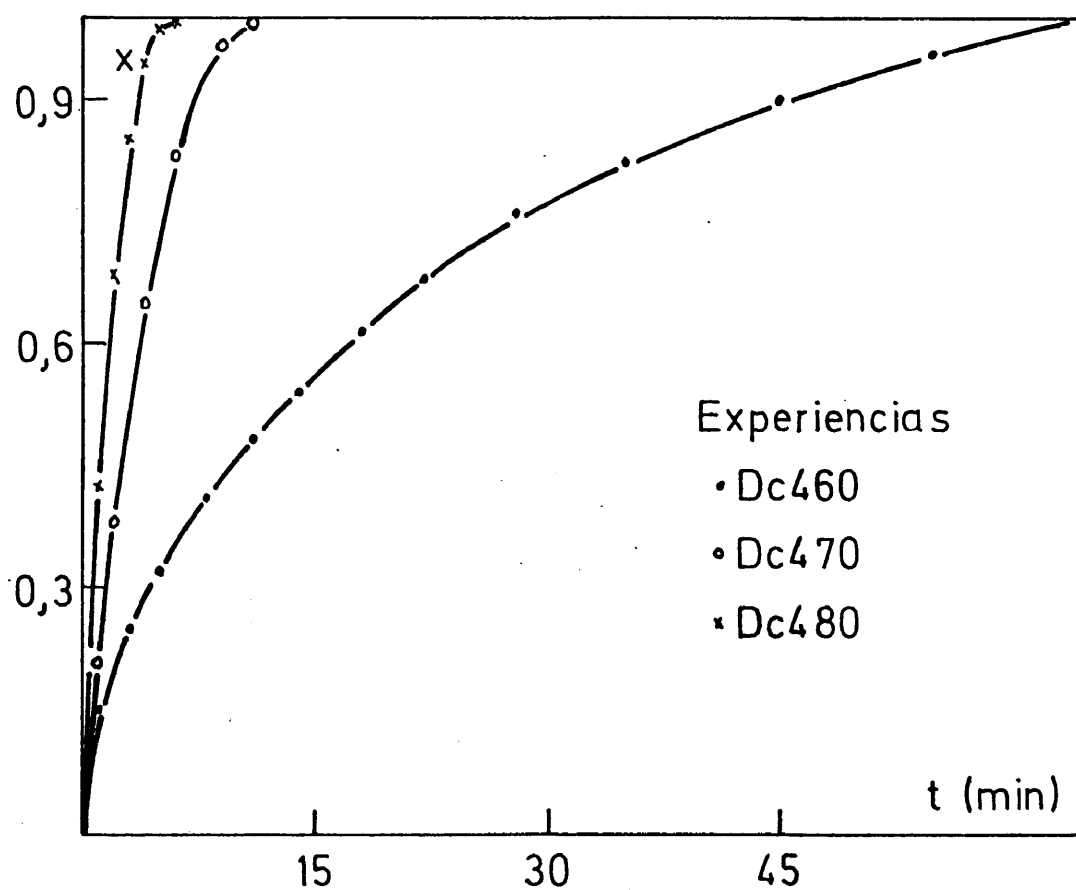


Figura 3.32.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción.

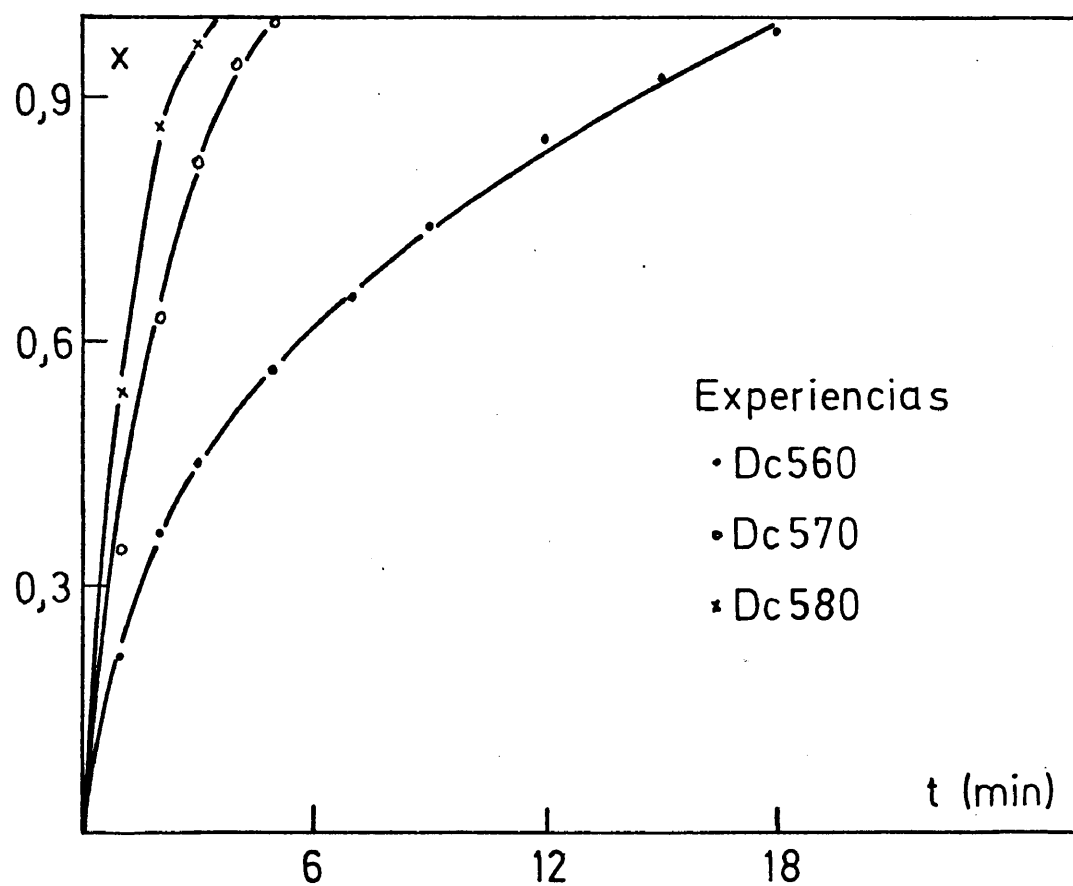


Figura 3.33.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción.



3.4. Discusión de los resultados obtenidos a 1200 rpm.

Se pretende hacer en este Apartado, por las razones ya expuestas, un estudio diferenciado de los resultados que se han encontrado a 1200 rpm. de aquellos otros obtenidos a 2400 rpm.

Ya dentro de cada uno de estos puntos en que vamos a hacer la discusión de los resultados, se realizará un primer estudio indicativo de la influencia de cada una de las variables sobre la velocidad de reacción, para a continuación, y una vez establecidas estas influencias, abordar el problema de una forma cuantitativa - mediante la aplicación de los modelos cinéticos deducidos en su momento y que nos permiten obtener la ecuación matemática que nos define la velocidad del proceso, así como las magnitudes cinéticas asociadas a él.

3.4.1. Influencia de las distintas variables en la velocidad de -- reacción.

3.4.1.a. Influencia de la concentración.

La influencia de la concentración se estudia haciendo uso de cualquiera de las representaciones que se encuentran en las figuras 3.13 a 3.24, que a su vez están construidas a partir de los datos que se muestran en las tablas 3.4 a 3.15.

Un hecho que se observa a partir de todas estas representaciones, es que como era de esperar un aumento en la concentración - a cualquier temperatura, supone un aumento claro de la velocidad - de reacción, siendo esta variación más manifiesta a temperaturas - bajas (20 °C) que a temperaturas elevadas (50 °C). Para constatar este hecho basta estudiar con un poco de atención las curvas representadas en los tres grupos de figuras que constituyen las 3.13 a -



3.16, 3.17 a 3.20 y 3.21 a 3.24.

Es decir, cuando se trabaja a 20 °C un aumento o una disminución en la concentración provoca un gran cambio en la velocidad de ataque del HgS. E incluso en experiencias como la Ca260 y Da260- en donde la reacción no se completa para tiempos relativamente normales, basta que la concentración pase a ser de 7 molar para que el ataque del sólido sea no ya completo, sino relativamente rápido -- (véanse las figuras 3.13, 3.17 y 3.21). Por contra, cuando la temperatura es de 50 °C (véanse las figuras 3.16, 3.20 y 3.24) una variación en la concentración tiene una influencia mucho menos acusada sobre la velocidad de reacción, observandose incluso, que para concentración 6 molar, la reacción se completa y además de forma relativamente rápida. Cuando se consideran temperaturas intermedias, el efecto de la concentración es de igual forma intermedio entre las dos situaciones extremas expuestas para 20 y 50 °C.

3.4.1.b. Influencia de la temperatura.

Para poder constatar la influencia de esta nueva variable, se han construido a partir de los datos que se muestran en las tablas 3.4 a 3.15, las figuras 3.34 a 3.42 de variación de la conversión con el tiempo de reacción en función de la temperatura. De su estudio comparativo podemos destacar como más importantes los siguientes hechos:

- Considerando todos aquellos ensayos hechos a una concentración 6 molar en HBr y a cualquiera de los tres tamaños de partícula, se observa que un aumento en la temperatura de 20 a 30 °C da lugar a un muy apreciable aumento en la velocidad de reacción que provoca incluso, que si a 20 °C la reacción no se completa, si lo haga de una forma total a 30 °C. Véanse las figuras 3.34, 3.37 y 3.40.

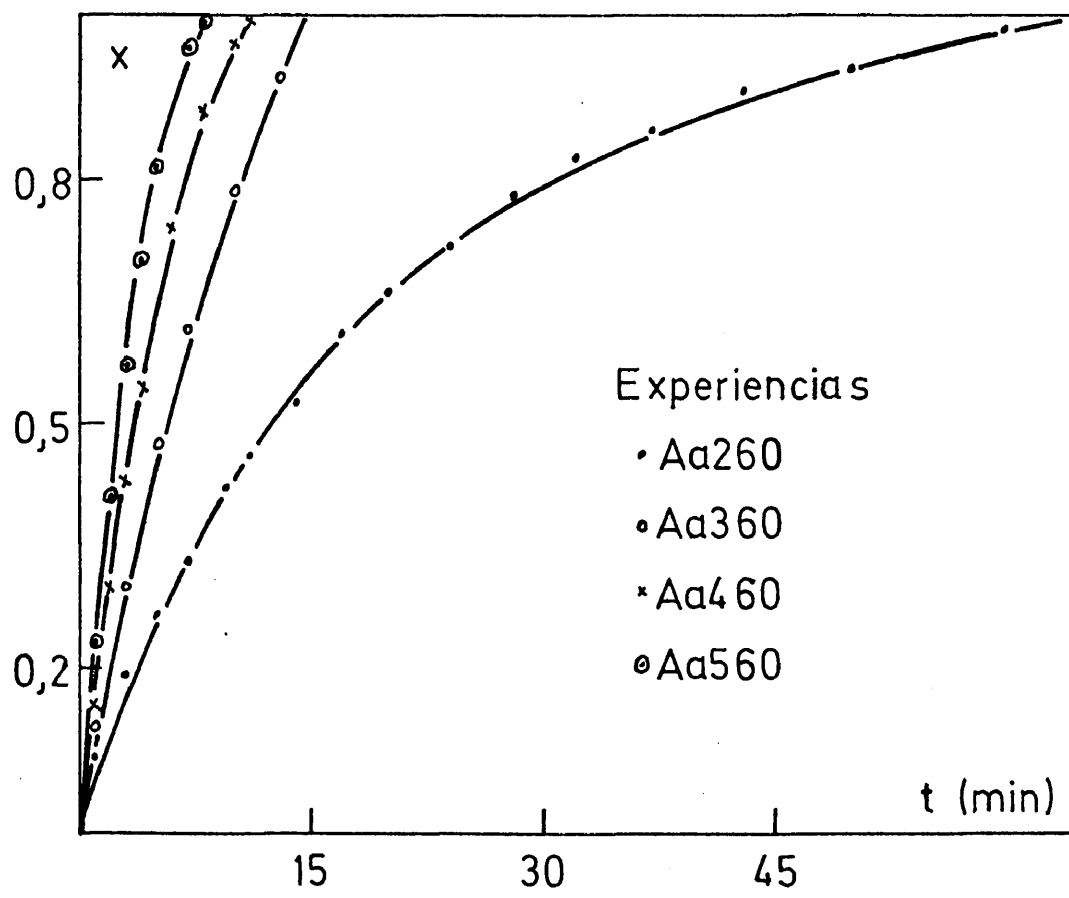


Figura 3.34.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción en función de la temperatura.

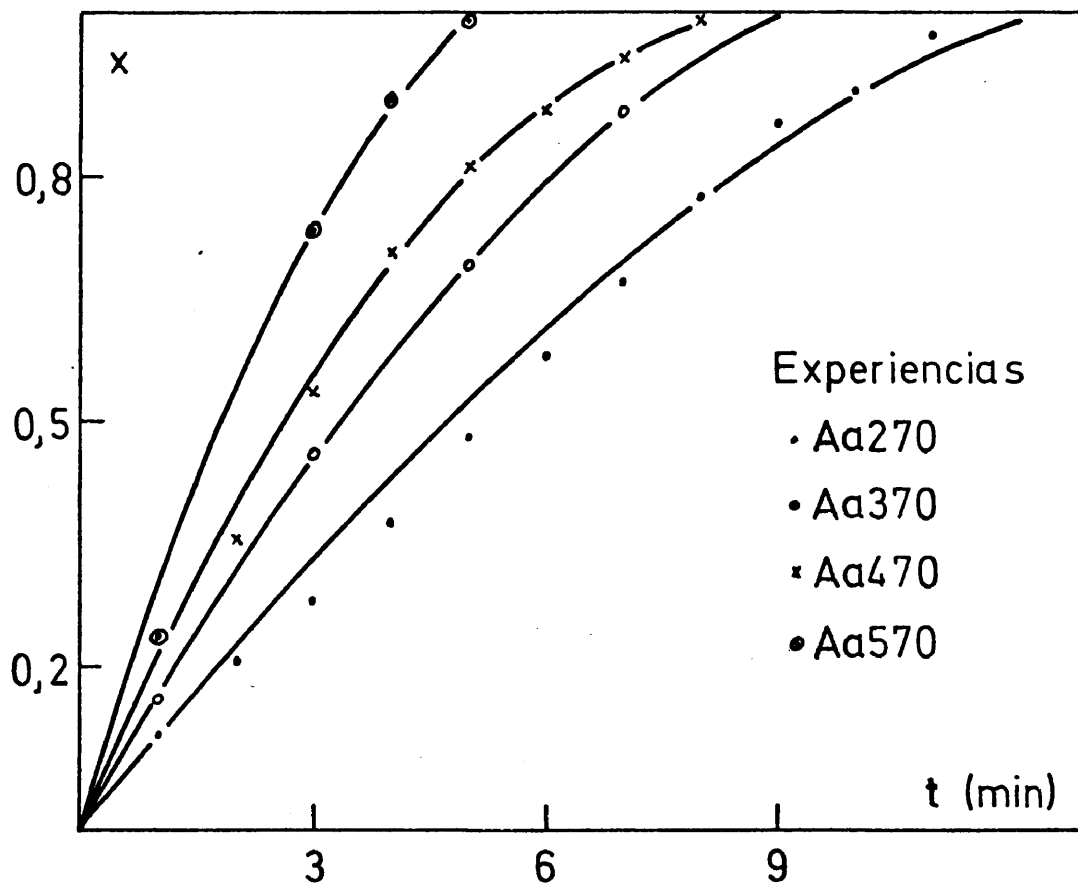


Figura 3.35.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción en función de la temperatura.

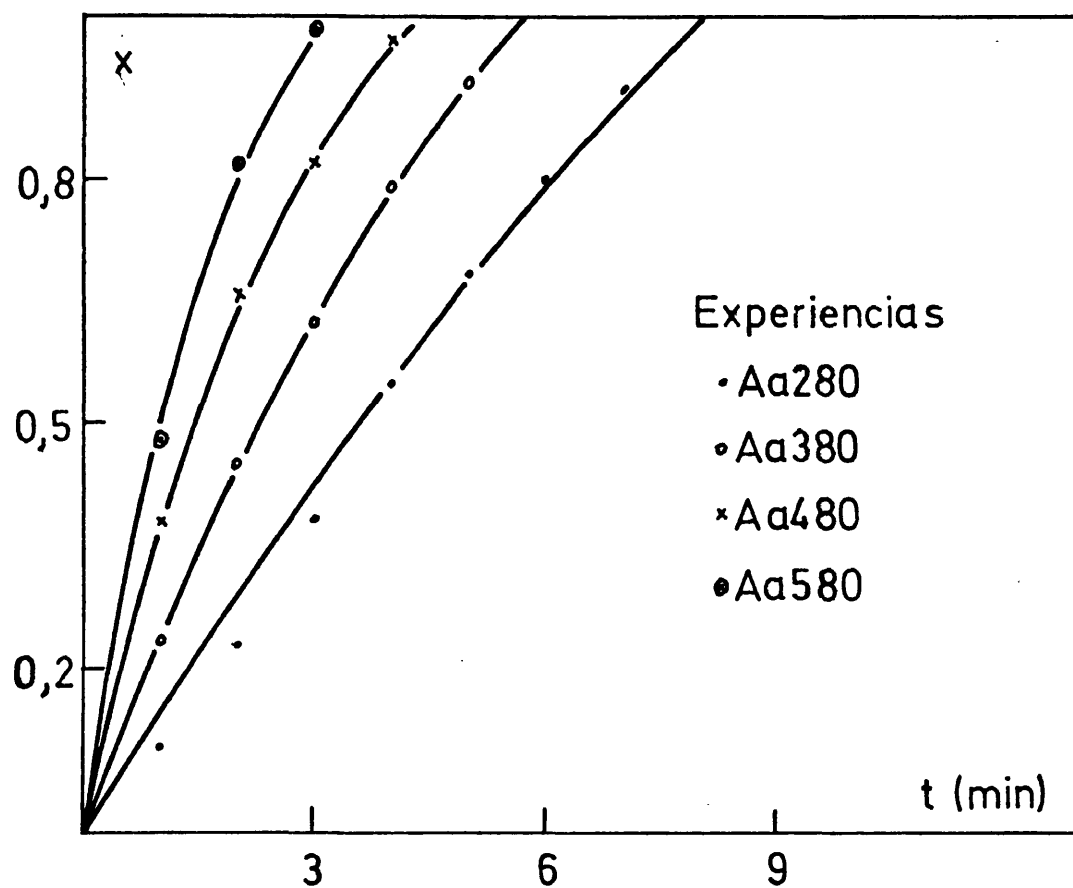


Figura 3.36.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción en función de la temperatura.

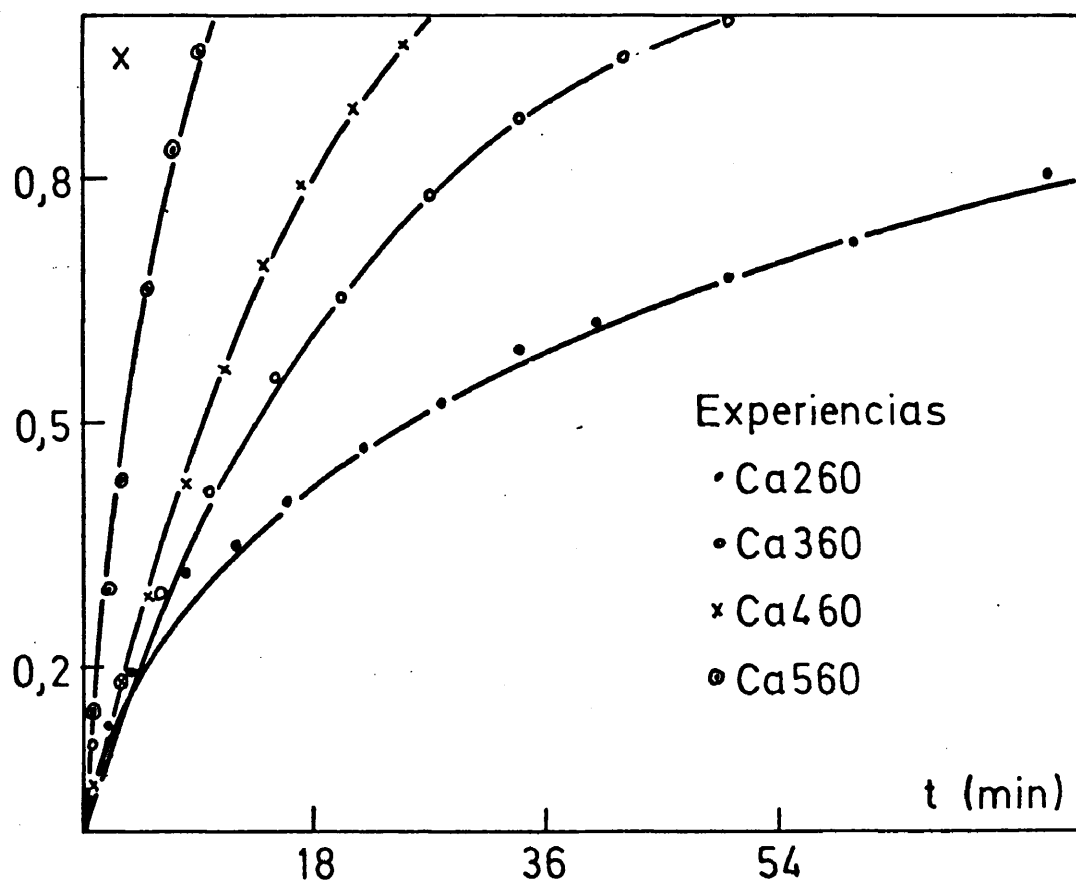


Figura 3.37.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción en función de la temperatura.

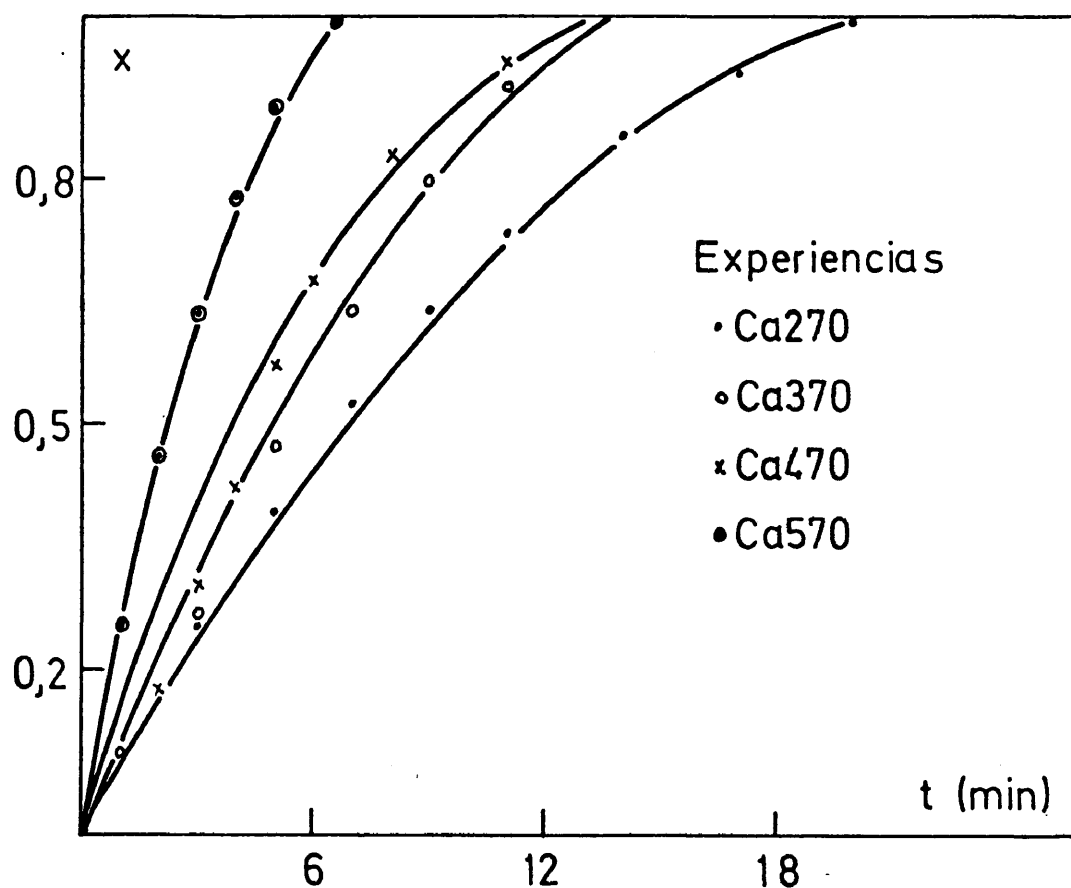


Figura 3.38.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción en función de la temperatura.

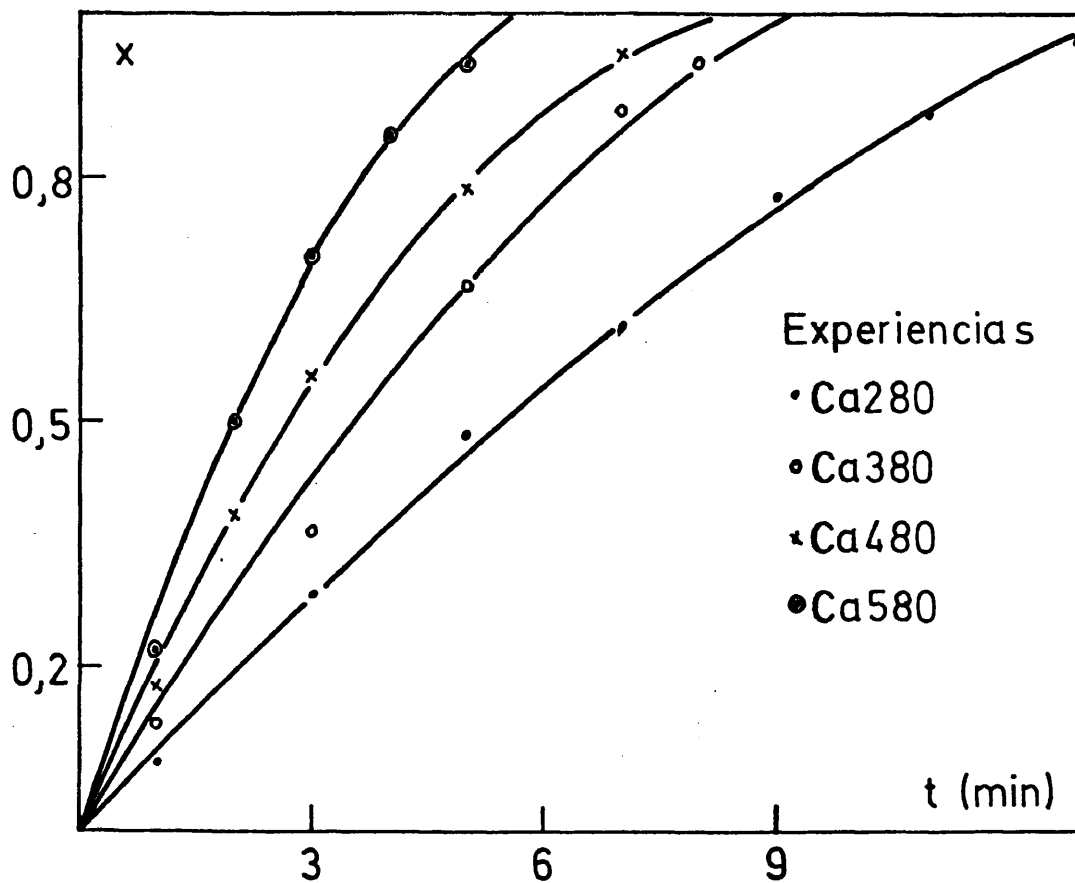


Figura 3.39.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción en función de la temperatura.

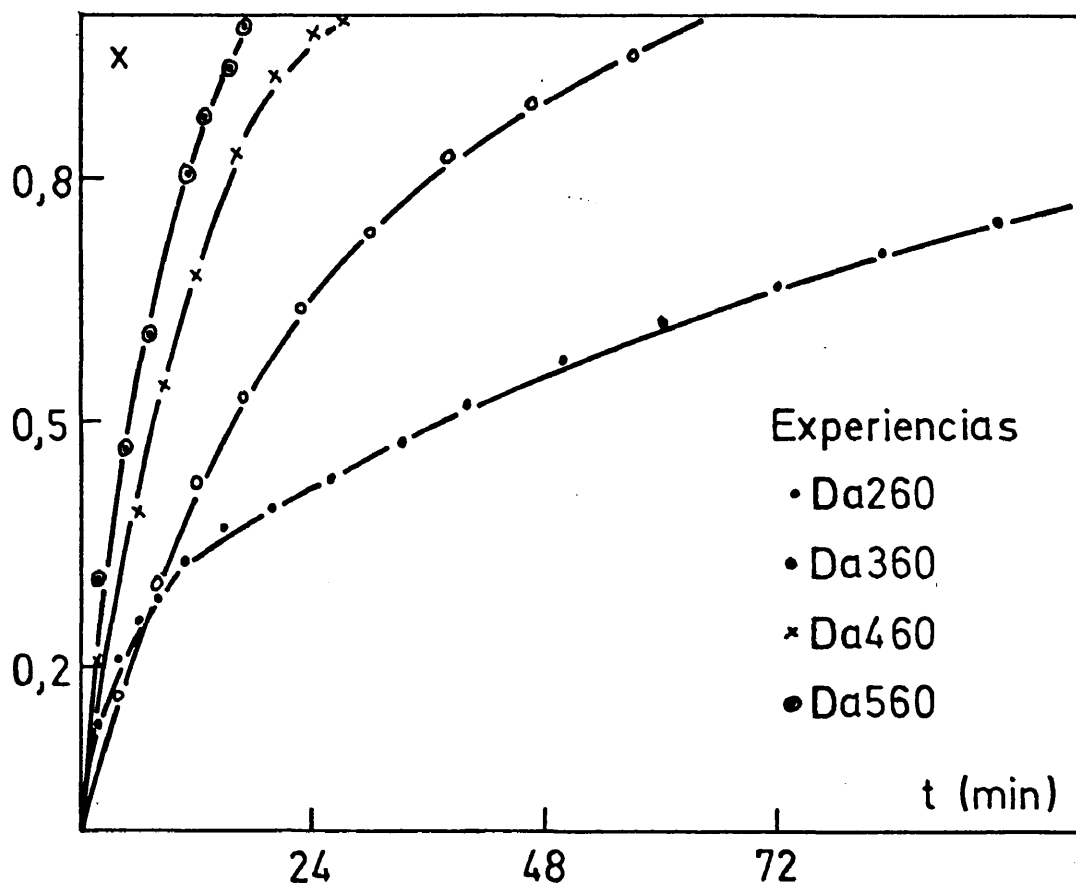


Figura 3.40.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción en función de la temperatura.

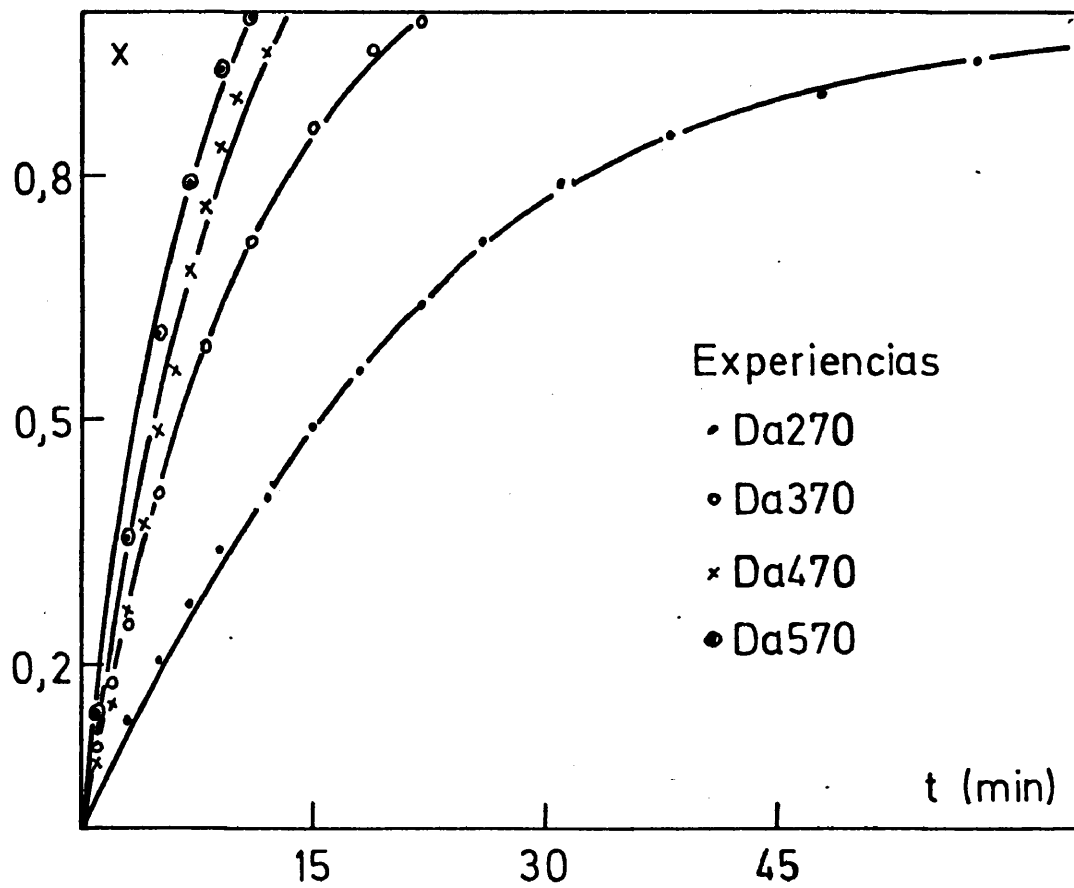


Figura 3.41.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción en función de la temperatura.

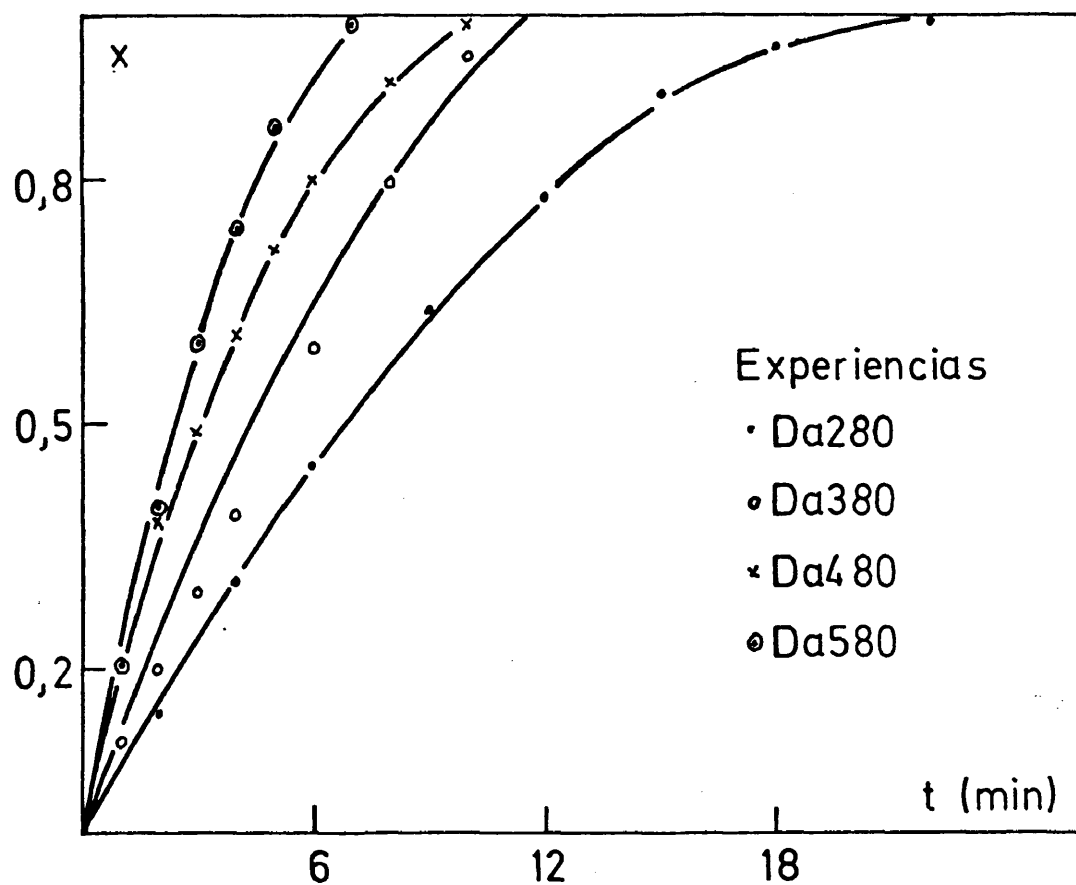


Figura 3.42.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción en función de la temperatura.



- En los ensayos realizados sobre cualquier tamaño de partícula y con concentraciones 7 u 8 molar, se observa que un aumento de temperatura provoca, como era de esperar, un aumento de la velocidad de reacción, pero el incremento de esta magnitud cinética al aumentar 10 °C el valor de la temperatura, se produce de una forma regular sin observarse por tanto saltos espectaculares en la velocidad del ataque. Para constatar estos hechos, revísense las figuras 3.35, 3.36, 3.38, 3.39, 3.41 y 3.42.

3.4.1.c. Influencia del tamaño de partícula del sólido.

Esta dependencia se ha estudiado haciendo uso de las representaciones que se muestran en las figuras 3.43 a 3.54, que a su vez se han construido a partir de los datos de conversión para cada tiempo de reacción de las tablas 3.4 a 3.15. En las referidas figuras, se representa gráficamente la variación de la conversión con el tiempo de reacción para temperatura y concentración constantes, como una función del tamaño de partícula del sólido.

De su estudio se puede observar que la velocidad de reacción aumenta cuando disminuye el tamaño de las partículas. Sin embargo, no se observan peculiaridades apreciables como ocurriría concentrar y temperatura, cuando se incrementa el desarrollo superficial del sólido, pues el aumento de la velocidad del ataque se produce sin saltos significativos, pero sí gradualmente. Hemos de resaltar no obstante, que esta variable parece tener una menor influencia que las otras dos. Incluso observando con detenimiento todas las figuras, se puede adivinar, aunque no es un hecho general, que influye más un incremento de tamaño desde 100-120 micras hasta 200-250 micras, que desde este tamaño al de 300-400 micras.

3.4.2. Interpretación de resultados. Aplicación del modelo de núcleo sin reaccionar.

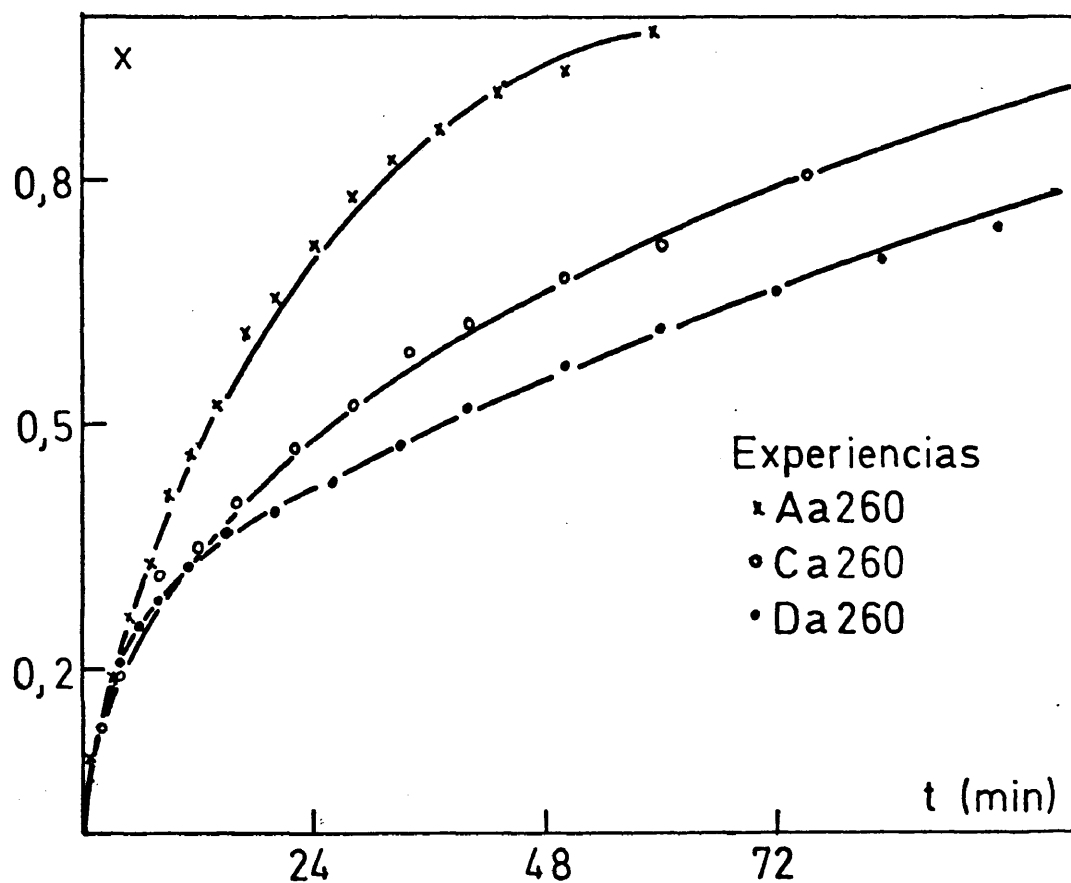


Figura 3.43.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción en función del tamaño de partícula del sólido.

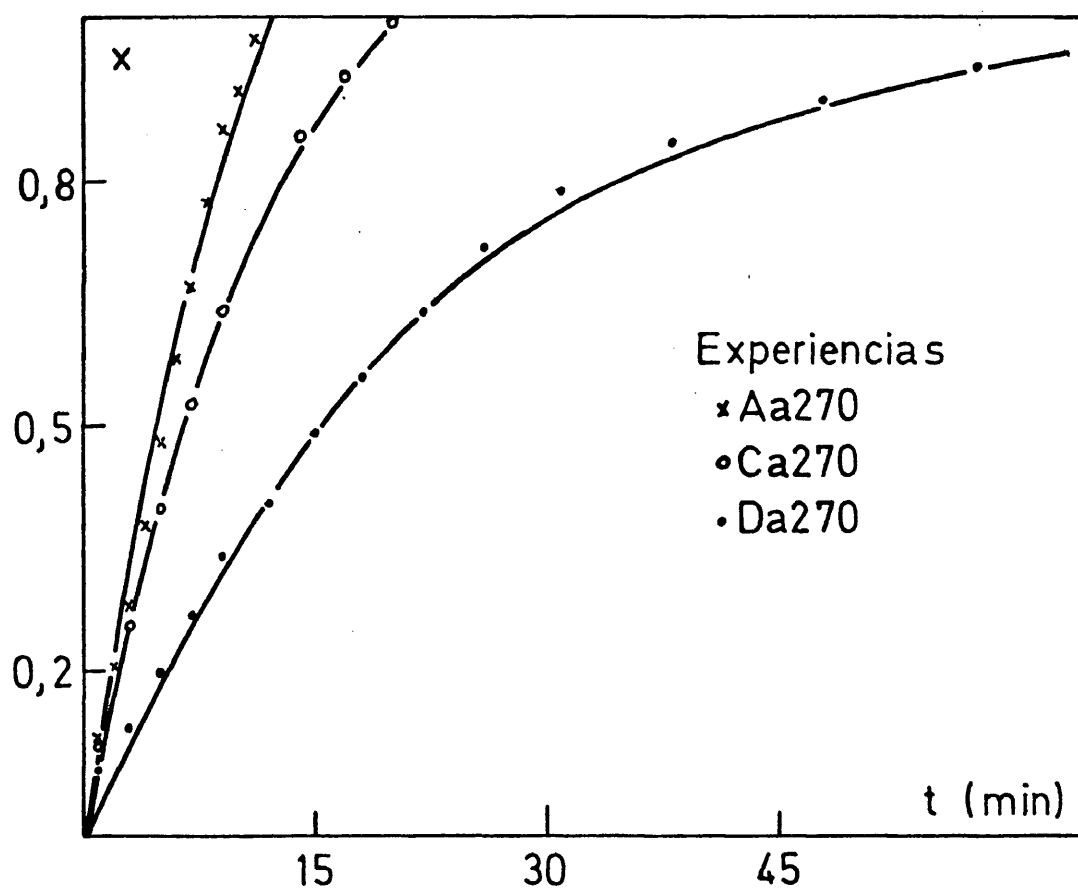


Figura 3.44.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción en función del tamaño de partícula del sólido.

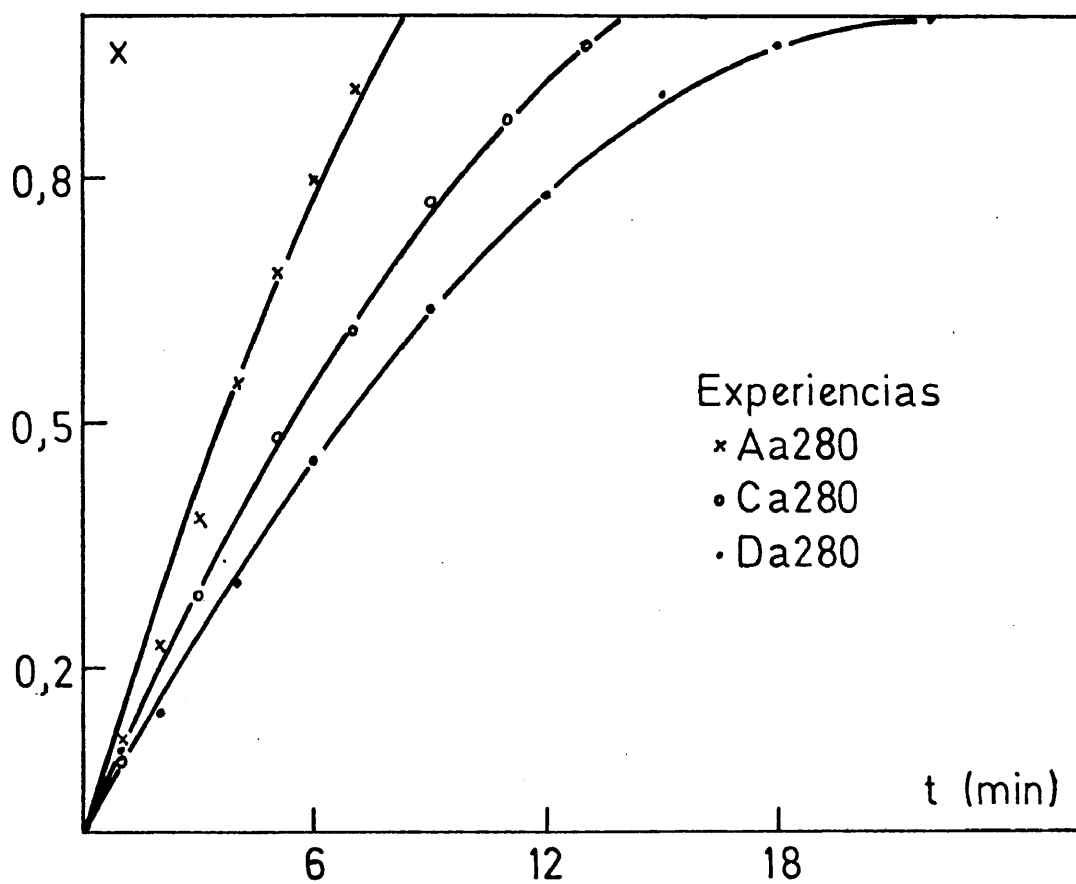


Figura 3.45.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción en función del tamaño de partícula del sólido.

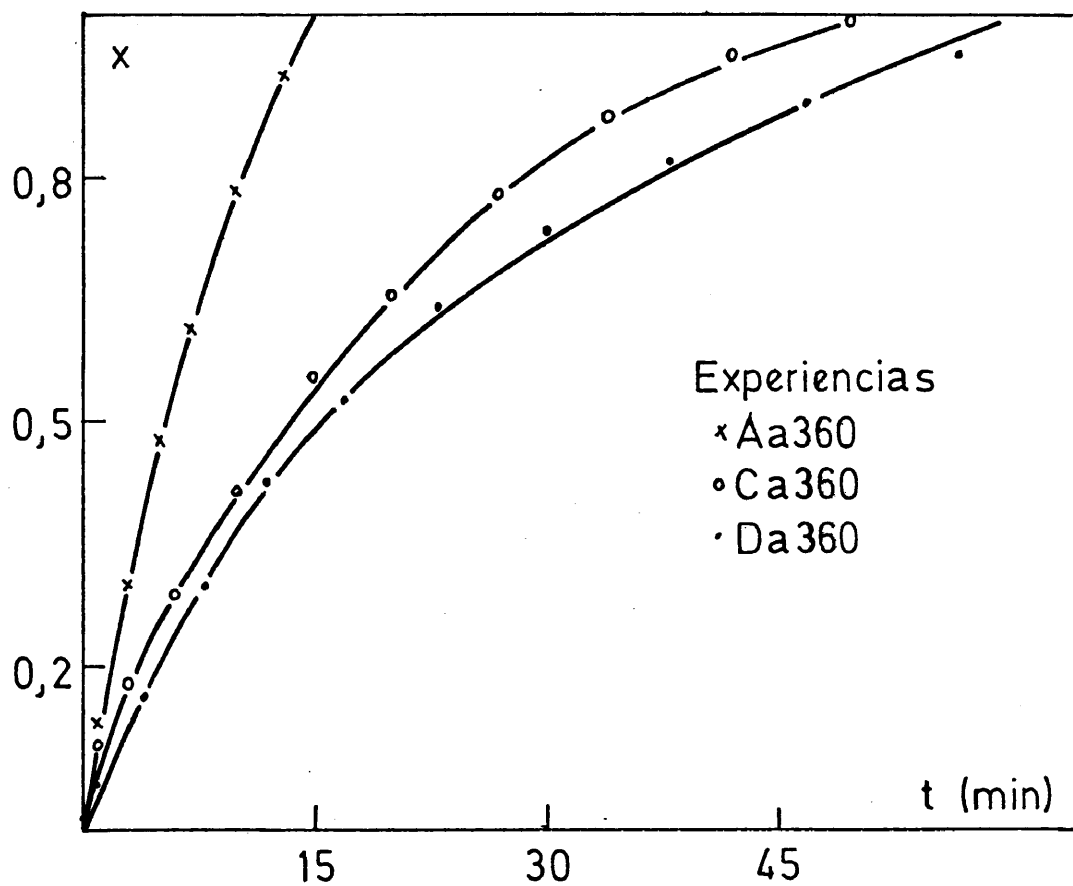


Figura 3.46.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción en función del tamaño de partícula del sólido.

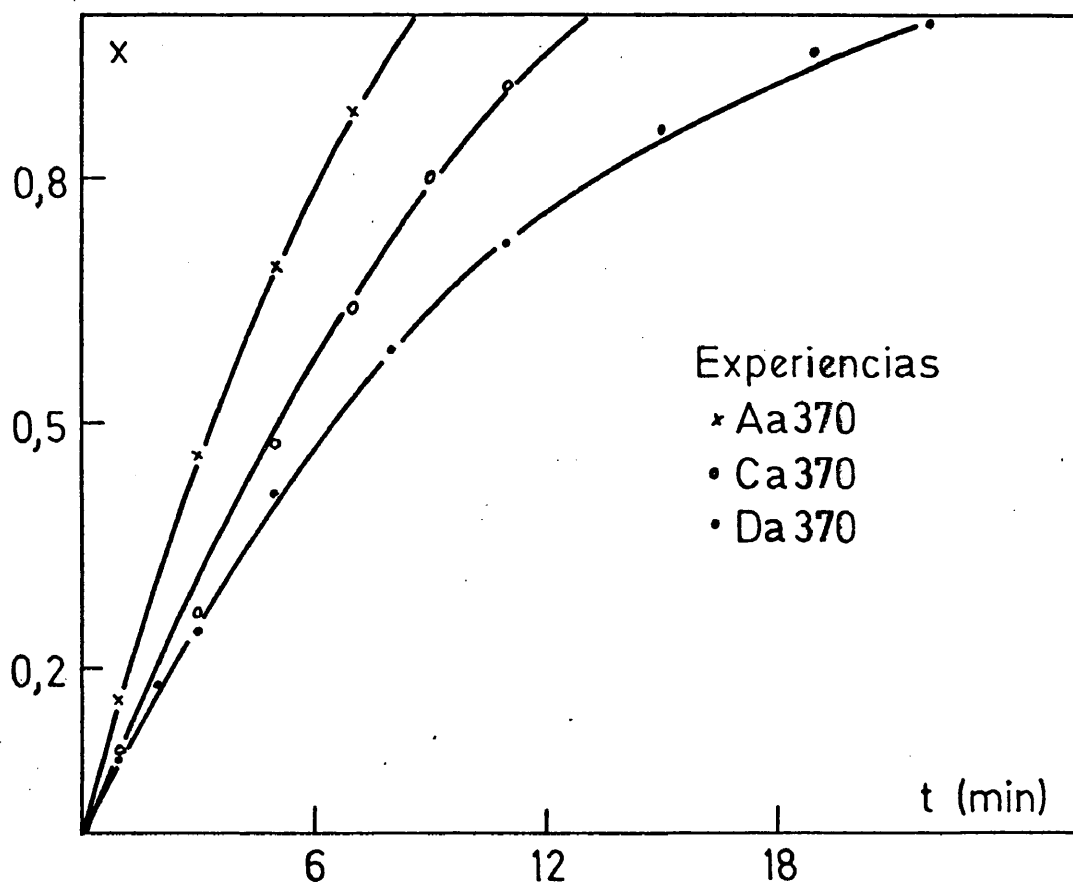


Figura 3.47.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción en función del tamaño de partícula del sólido.

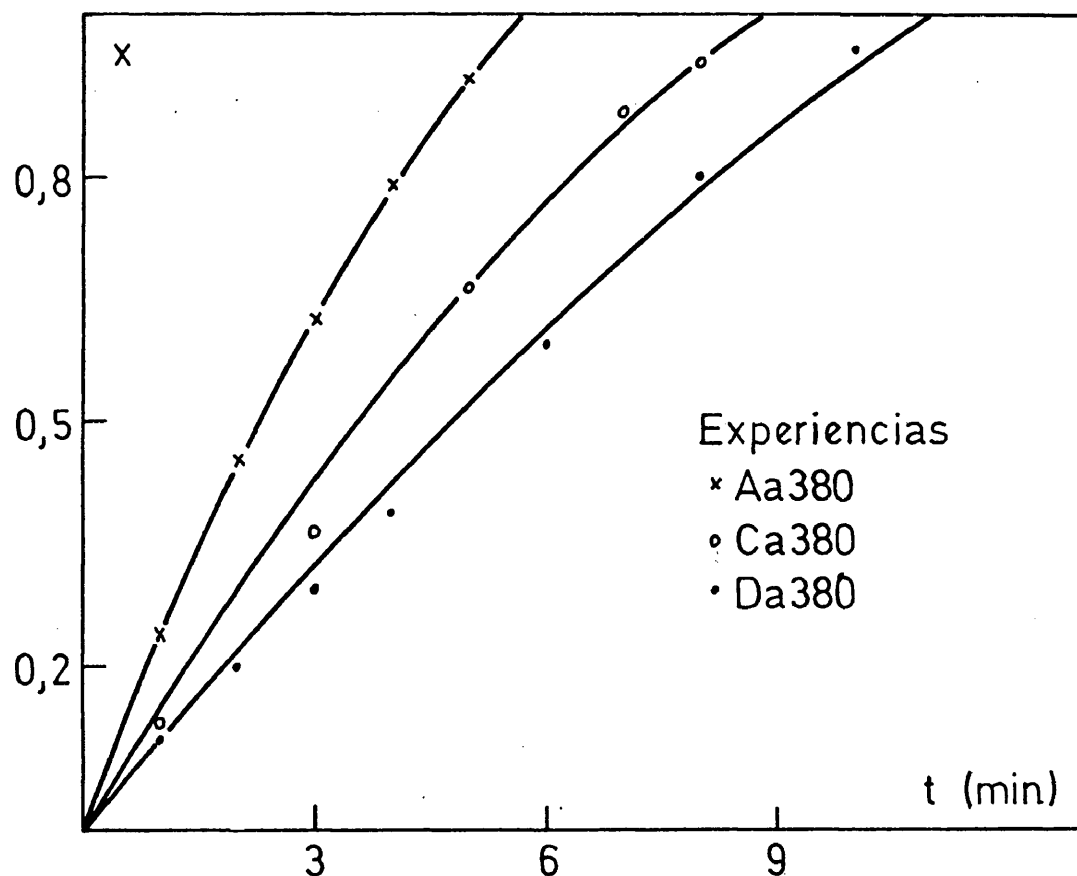


Figura 3.48.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción en función del tamaño de partícula del sólido.

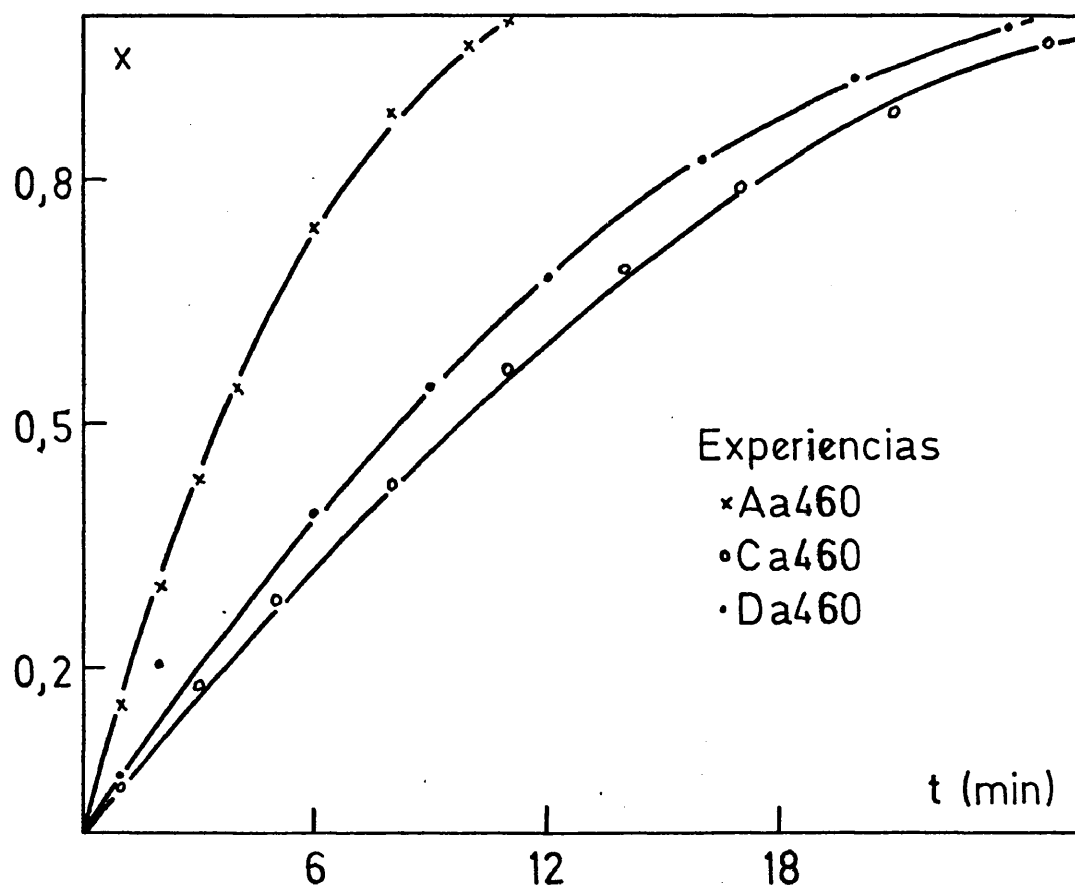


Figura 3.49.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción en función del tamaño de partícula del sólido.

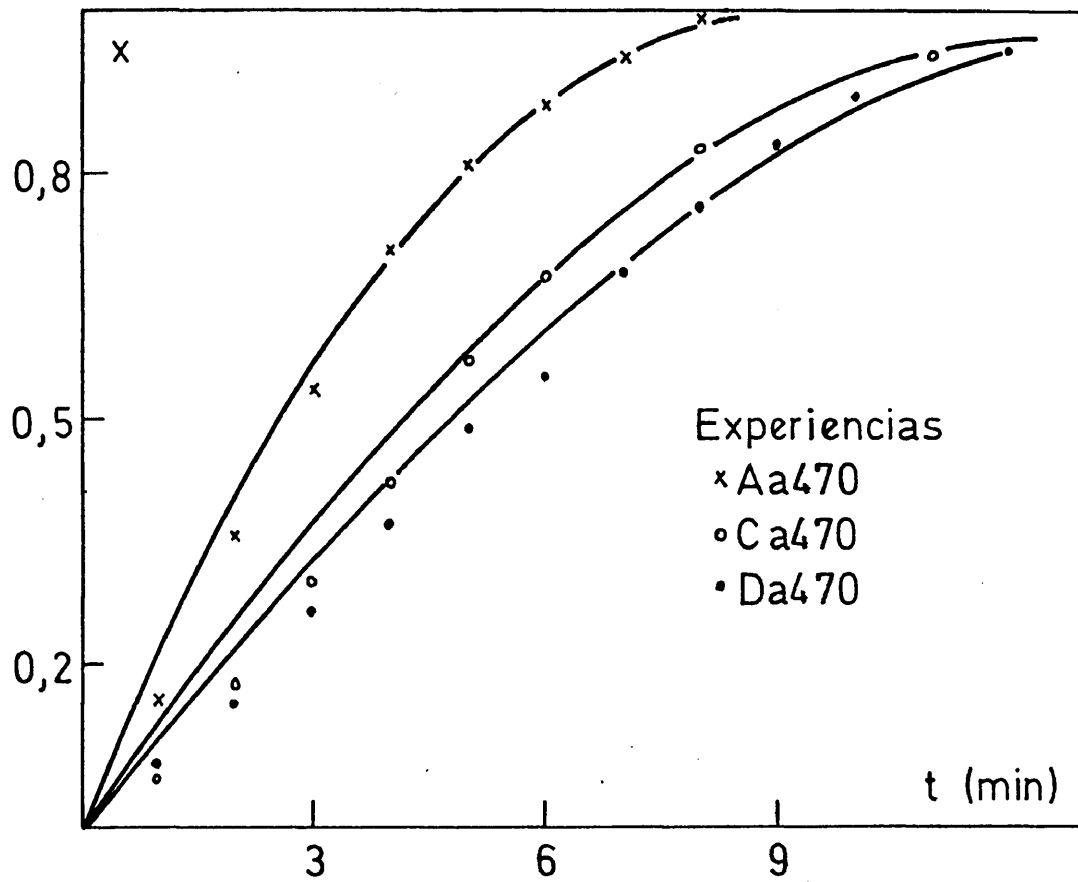


Figura 3.50.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción en función del tamaño de partícula del sólido.

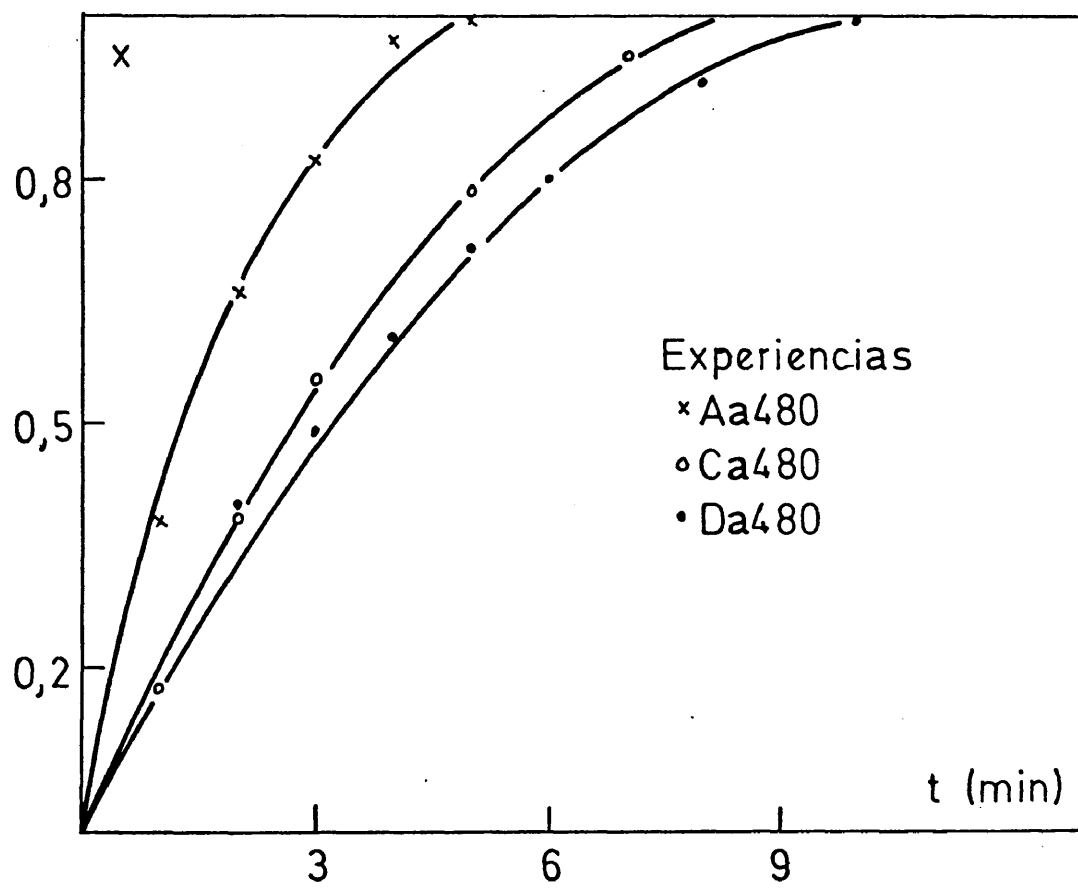


Figura 3.51.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción en función del tamaño de partícula del sólido.

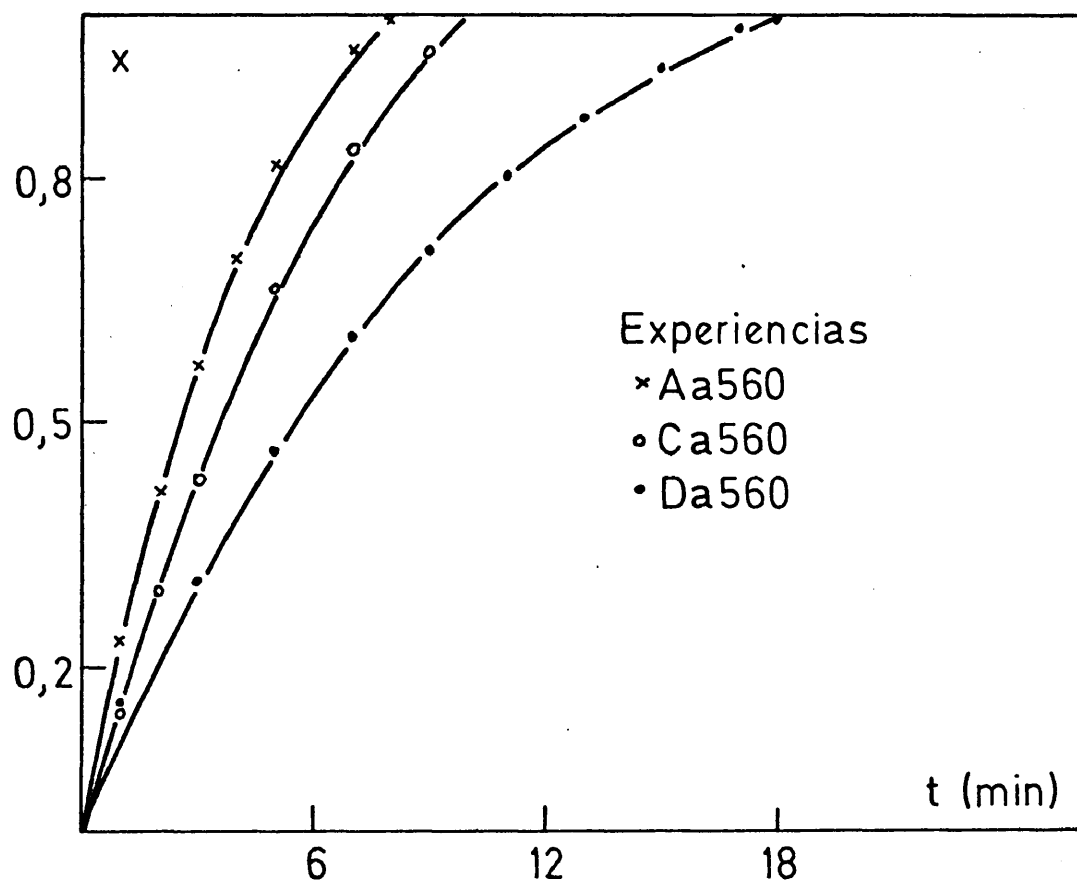


Figura 3.52.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción en función del tamaño de partícula del sólido.

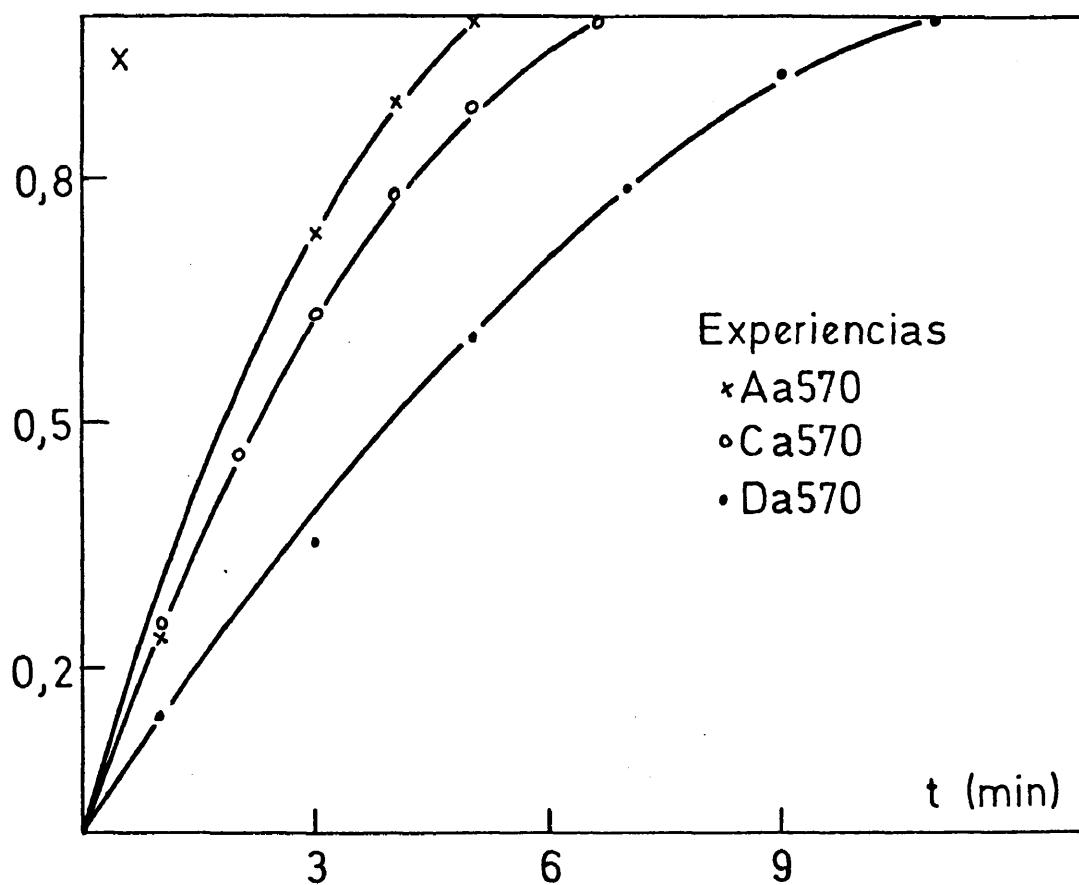


Figura 3.53.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción en función del tamaño de partícula del sólido.

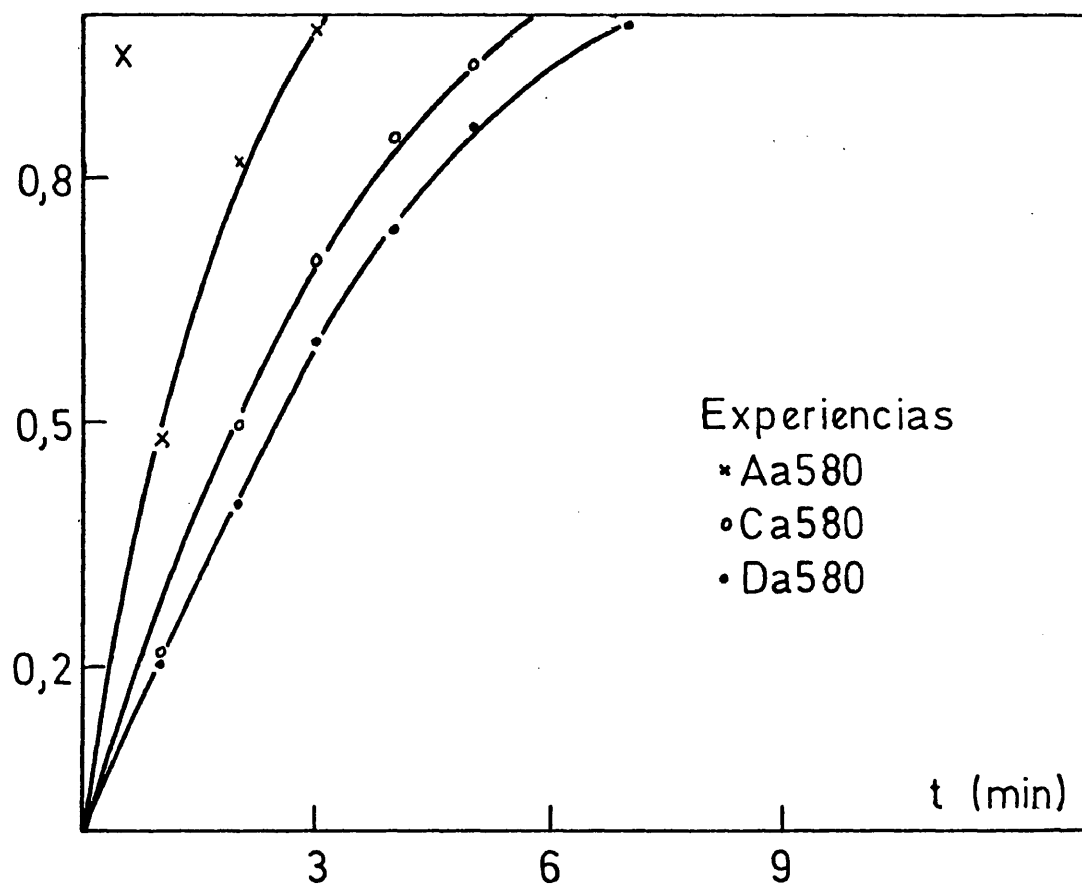


Figura 3.54.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción en función del tamaño de partícula del sólido.



Tal como se indicó en su momento, concretamente en los Apartados en que se desarrollan los modelos que tratan los aspectos cinéticos en un sistema reaccionante, es posible abordar este estudio o bien suponiendo una reacción simultánea en toda la partícula o bien suponiendo que desde el exterior al centro de esta partícula se produce el avance de un frente de reacción que deja o no ⁴tras de sí el material transformado, dando lugar en cada caso a la formación o no de las denominadas cenizas.

Pues bien, en nuestro caso concreto, la experiencia en el laboratorio nos muestra que la reacción solamente se realiza sobre la superficie de la partícula sólida lo que descalifica desde un principio, tal como suponíamos, al modelo que admite una reacción simultánea y uniforme en todo el volumen del sólido.

Una vez aceptado para nuestro estudio el modelo de nucleosin reaccionar, es necesario saber si se forman o no se forman productos de reacción sólidos sobre la superficie de la partícula que puedan hacer variar a no su tamaño conforme transcurre el tiempo de reacción. Igualmente, todos los ensayos realizados nos muestran que las partículas de sólido disminuyen de forma gradual su tamaño con el tiempo de reacción, de tal forma, que cuando los ensayos se realizan en condiciones tales que se alcanza una conversión unidad es decir, el rendimiento del ataque es del cien por cien, las partículas desaparecen dentro del matraz de reacción.

En otro orden de cosas, ya se puso de manifiesto que a --- 1200 rpm. la etapa más lenta y por tanto la que debe estar controlando la cinética, será la de transferencia de materia o de difusión externa en la película de fluido que rodea al sólido. Además, a este número de revoluciones las partículas, por otro lado relativamente grandes sobre todo en los tamaños superiores, no se mueven en el seno del fluido siguiendo un régimen de Stokes, sino que lo hacen a una gran velocidad.



Todos estos hechos experimentales, es decir, frente de --- reacción que avanza hacia el centro de la partícula, tamaño decreciente de esta, cinética posiblemente controlada por un proceso de difusión y partículas relativamente grandes moviéndose a gran velocidad en el seno de un fluido, hacen que la interpretación de los resultados experimentales se base en el modelo cinético de nucleosin reaccionar para partículas de tamaño decreciente y que se desarrolla en el Apartado 3.1.3.a. y cuya expresión final en función de las variables tiempo t y conversión x es la siguiente:

$$1 - (1 - x)^{1/2} = \frac{t}{T_t} \quad (3.24)$$

donde T_t tiene el valor


$$T_t = \frac{1}{B} \frac{R_o^{3/2}}{C_{Af}} \quad (3.23)$$

y en donde a su vez B es una constante, R_o es el radio inicial de las partículas y C_{Af} la concentración del reactivo en el seno del fluido. Si ahora nosotros llamamos a la inversa de T_t por K_D , la ecuación (3.24) nos queda así

$$1 - (1 - x)^{1/2} = K_D t \quad (3.34)$$

Si los datos obtenidos en cada uno de los ensayos realizados a 1200 rpm. responden al modelo cinético cuya expresión matemática es la ecuación (3.34), la representación del término $1 - (1 - x)^{1/2}$ frente al tiempo de reacción en cada experiencia, debe dar lugar a una línea recta que pase por el origen de coordenadas, es decir, con ordenada en el origen nula y cuya pendiente será el valor de la constante de velocidad de reacción K_D .

Así pues, se hicieron estas representaciones gráficas para comprobar la bondad del modelo elegido, estando construidas a par-



tir de los resultados que se muestran en las tablas 3.25 a 3.36 y constituyendo las figuras 3.55 a 3.66. En las tablas aludidas, se indica para cada tiempo de reacción y para tres experiencias distintas el valor del primer término de la ecuación (3.34). Así mismo al final de dichas tablas, se indican unos valores de ordenada en el origen, pendiente y coeficiente de correlación, resultantes de la aplicación del método de los mínimos cuadrados para el ajuste a una línea recta, a todos los pares de valores $(1-(1-x)^{1/2}, t)$ incluyendo el par (0,0).

Para estos cálculos de aplicación de la ecuación (3.34) a los datos experimentales, se utilizó el ordenador marca UNIVAC, modelo 1108, que posee el Ministerio de Educación y Ciencia instalado en su Centro de Proceso de Datos de Madrid. El ordenador se programó para que calculase el valor del primer término de la ecuación (3.34) y para que una vez hechos estos cálculos, ajustase los pares de valores formados por este primer término y el tiempo a una línea recta utilizando el mencionado método de los mínimos cuadrados, mostrando a la vez la pendiente (valor de la constante cinética K_D), la ordenada en el origen y el coeficiente de ajuste o determinación de los puntos a la línea recta. Si el modelo ha sido elegido acertada y adecuadamente entonces el valor de ordenada en el origen debe ser muy próximo a cero o nulo y el valor del coeficiente de correlación (que puede variar entre cero y la unidad) muy próximo a uno. El desarrollo del programa para realizar estos cálculos escrito en el lenguaje adecuado para su correcta interpretación por el ordenador, es decir, en FORTRAN V, se encuentra en el Apartado correspondiente dentro del Apéndice de esta Memoria.

Mediante la observación de las representaciones gráficas incluidas en las figuras 3.55 a 3.66 se pueden advertir los siguientes hechos:

- i) Practicamente todos los datos experimentales conversión



Tabla 3.25

Variación del término $1-(1-x)^{1/2}$ con el tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	$1-(1-x)^{1/2} \cdot 10^3$		
	Aa260	Aa270	Aa280
0	0	0	0
1	46	60	59
2		108	123
3	99	150	215
4		211	328
5	143	280	437
6		353	551
7	181	426	700
8		526	
9	236	633	
10		693	
11	266	834	
14	312		
17	374		
20	414		
24	469		
28	533		
32	582		
37	626		
43	698		
50	741		
59	878		
Ordenada Origen	0,085	-0,051	-0,0491
Pendiente	0,014319	0,074098	0,100156
Coefic. Correl.	0,9736	0,9791	0,9819



Tabla 3.26

Variación del término $1-(1-x)^{1/2}$ con el tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	$1-(1-x)^{1/2} \cdot 10^3$		
	Aa360	Aa370	Aa380
0	0	0	0
1	68	82	127
2			260
3	163	264	388
4			544
5	275	442	717
7	380	656	
10	538		
13	723		
Ordenada Origen	0,0025	-0,0091	-0,0155
Pendiente	0,054579	0,093192	0,141908
Coefic. Correl.	0,9991	0,9982	0,9961



Tabla 3.27

Variación del término $1-(1-x)^{1/2}$ con el tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	$1-(1-x)^{1/2} \cdot 10^3$		
	Aa460	Aa470	Aa480
0	0	0	0
1	82	80	214
2	163	198	417
3	245	317	577
4	327	458	821
5		562	968
6	490	652	
7		761	
8	653	895	
10	817		
11	898		
Ordenada Origen	0,0001	-0,0161	0,0123
Pendiente	0,081651	0,112974	0,194886
Coefic. Correl.	0,9999	0,9978	0,9970



Tabla 3.28

Variación del término $1-(1-x)^{1/2}$ con el tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	$1-(1-x)^{1/2} \cdot 10^3$		
	Aa560	Aa570	Aa580
0	0	0	0
1	124	126	279
2	234		578
3	345	483	874
4	450	679	
5	571	900	
7	800		
8	916		
Ordenada Origen	0,0037	-0,0313	-0,0035
Pendiente	0,113694	0,180379	0,289623
Coefic. Correl.	0,9998	0,9943	0,9997



Tabla 3.29

Variación del término $1-(1-x)^{1/2}$ con el tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	$1-(1-x)^{1/2} \cdot 10^3$		
	Ca260	Ca270	Ca280
0	0	0	0
1		57	44
2	66		
3		136	157
4	103		
5		223	283
7		311	381
8	171		
9		401	527
11		485	649
12	194		
13			816
14		618	
16	227		945
17		735	
20		945	
22	271		
28	311		
34	359		
40	386		
50	436		
60	478		
75	564		
Ordenada Origen	0,0877	-0,0022	-0,0185
Pendiente	0,006910	0,045217	0,061055
Coefic. Correl.	0,9491	0,9961	0,9966



Tabla 3.30

Variación del término $1-(1-x)^{1/2}$ con el tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	$1-(1-x)^{1/2} \cdot 10^3$		
	Ca360	Ca370	Ca380
0	0	0	0
1	53	51	68
3	95	147	204
5		275	423
6	158		
7		400	652
8			755
9		551	
10	235		
11		708	
15	334		
20	413		
27	530		
34	646		
42	774		
50	923		
Ordenada Origen	0,0418	-0,0243	-0,0334
Pendiente	0,017793	0,063948	0,095965
Coefic. Correl.	0,9965	0,9928	0,9900



Tabla 3.31

Variación del término $1-(1-x)^{1/2}$ con el tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	$1-(1-x)^{1/2} \cdot 10^3$		
	Ca460	Ca470	Ca480
0	0	0	0
1	27	31	92
2		92	216
3	94	162	332
4		238	
5	153	343	537
6		432	
7			772
8	241	588	
11	342	763	
14	445		
17	540		
21	664		
25	808		
Ordenada Origen	-0,0065	-0,0488	-0,0069
Pendiente	0,032173	0,079216	0,110639
Coefic. Correl.	0,9995	0,9913	0,9992



Tabla 3.32

Variación del término $1-(1-x)^{1/2}$ con el tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	$1-(1-x)^{1/2} \cdot 10^3$		
	Ca560	Ca570	Ca580
0	0	0	0
1	75	136	117
2	160	267	291
3	245	395	453
4		530	611
5	419	665	753
6,6		968	
7	596		
9	790		
Ordenada Origen	-0,0122	-0,0175	-0,0153
Pendiente	0,087823	0,142752	0,154539
Coefic. Correl.	0,9991	0,9937	0,9980



Tabla 3.33

Variación del término $1-(1-x)^{1/2}$ con el tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	$1-(1-x)^{1/2} \cdot 10^3$		
	Da260	Da270	Da280
0	0	0	0
1	44	41	50
2	67		74
3		67	
4	111		168
5		107	
6	137		260
7		148	
8	156		
9		186	401
11	180		
12		228	529
15	207	284	693
18		337	810
20	218		
22		400	955
26	246	473	
31		540	
33	275		
40	307		
50	348		
60	382		
72	420		
83	456		
95	497		



Tabla 3.33 (continuación)

Variación del término $1-(1-x)^{1/2}$ con el tiempo de reacción.

	Da260	Da270	Da280
Ordenada Origen	0,0950	0,0202	-0,0027
Pendiente	0,004631	0,017240	0,044571
Coefic. Correl.	0,9335	0,9972	0,9984



Tabla 3.34

Variación del término $1-(1-x)^{1/2}$ con el tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	$1-(1-x)^{1/2} \cdot 10^3$		
	Da360	Da370	Da380
0	0	0	0
1	28	49	57
2		93	107
3		132	159
4	87		219
5		234	
6			363
8	165	360	551
10			805
11		469	
12	242		
15		626	
17	314		
19		788	
22		911	
23	398		
30	484		
38	578		
47	670		
57	776		
Ordenada Origen	0,0480	0,0133	-0,0480
Pendiente	0,013561	0,041037	0,077768
Coefic. Correl.	0,9846	0,9991	0,9718

Tabla 3.35

Variación del término $1-(1-x)^{1/2}$ con el tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	$1-(1-x)^{1/2} \cdot 10^3$		
	Da460	Da470	Da480
0	0	0	0
1	36	38	
2		79	212
3	109	143	287
4		207	373
5		281	466
6	218	337	554
7		433	
8		512	719
9	326	593	
10		676	911
12	435	774	
16	580		
20	726		
24	870		
27	960		
<hr/>			
Ordenada Origen	0,0013	-0,0446	0,0161
Pendiente	0,036063	0,068762	0,089299
Coefic. Correl.	0,9999	0,9917	0,9988

Tabla 3.36

Variación del término $1-(1-x)^{1/2}$ con el tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	$1-(1-x)^{1/2} \cdot 10^3$		
	Da560	Da570	Da580
0	0	0	0
1	81	73	107
2			225
3	165	197	368
4			490
5	269	370	635
7	370	544	890
9	463	732	
11	561	937	
13	648		
15	747		
17	874		
18	968		
Ordenada Origen	0,0102	-0,0282	-0,0173
Pendiente	0,050847	0,084708	0,128962
Coefic. Correl.	0,9964	0,9944	0,9987

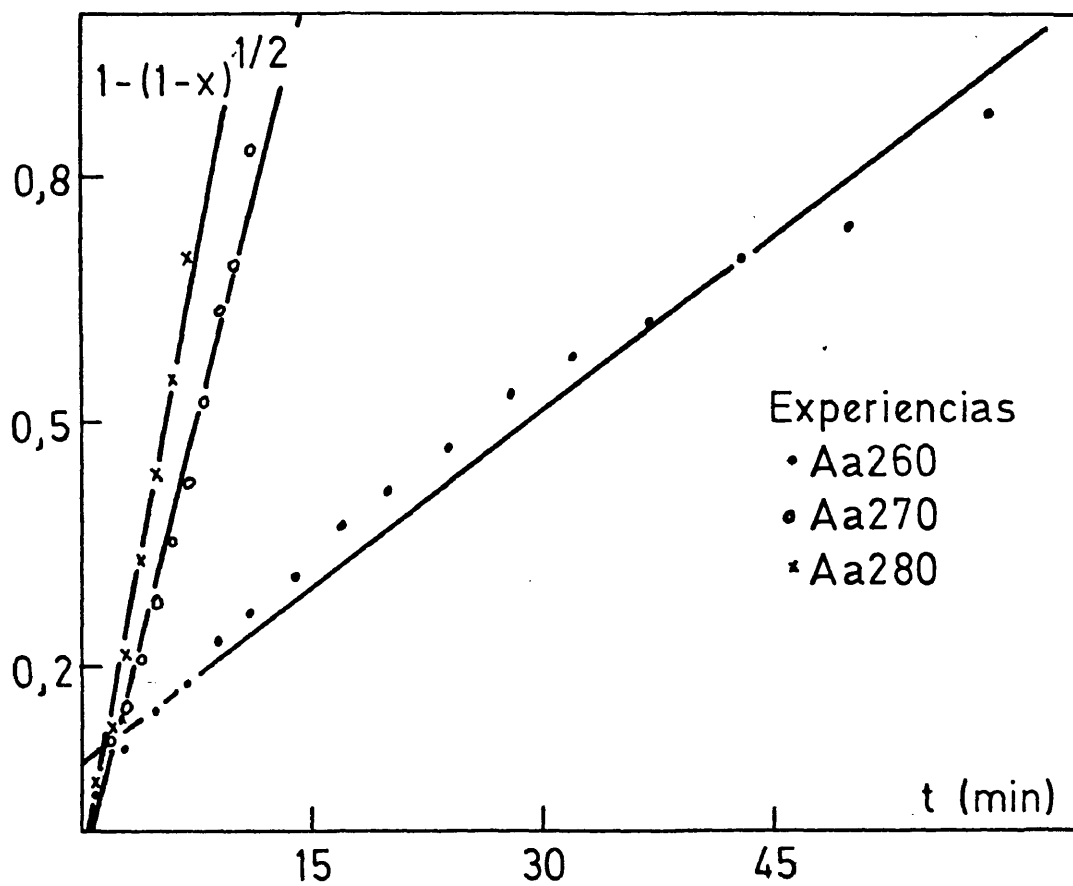


Figura 3.55.- Variación del término $1-(1-x)^{1/2}$ con el tiempo de reacción.

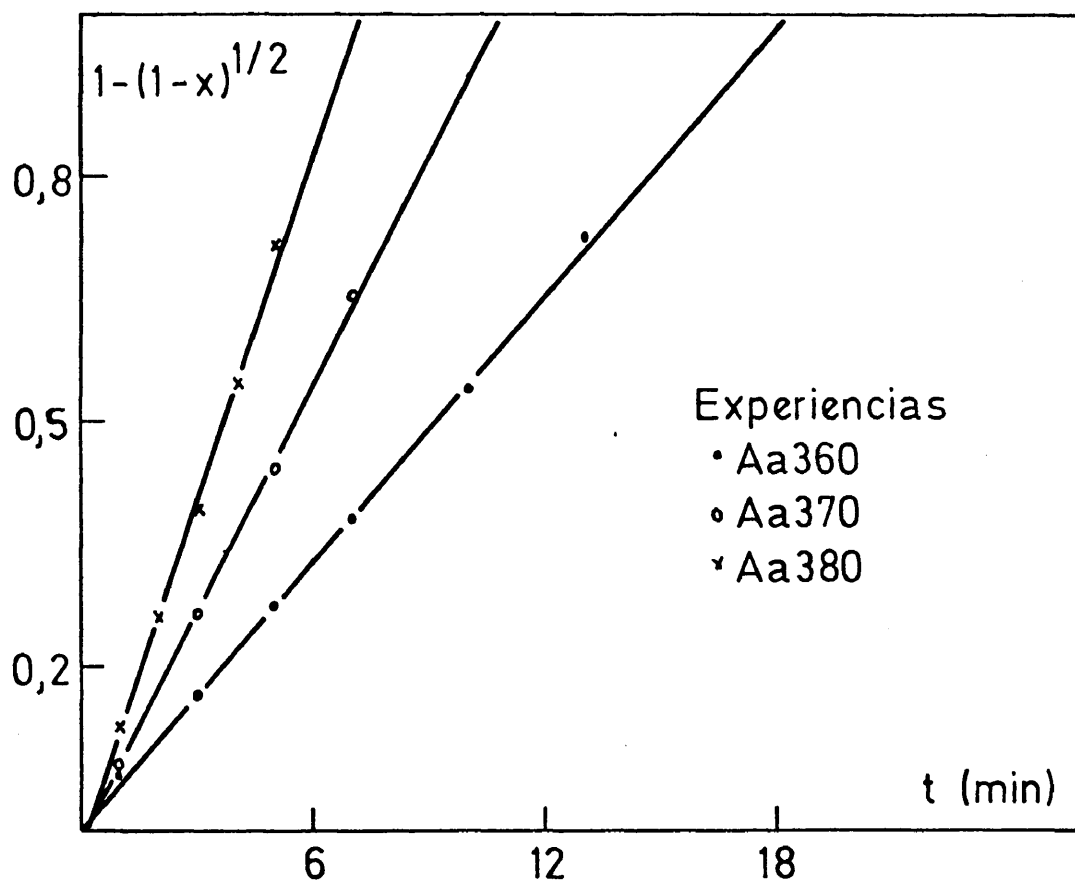


Figura 3.56.- Variación del término $1-(1-x)^{1/2}$ con el tiempo de reacción.

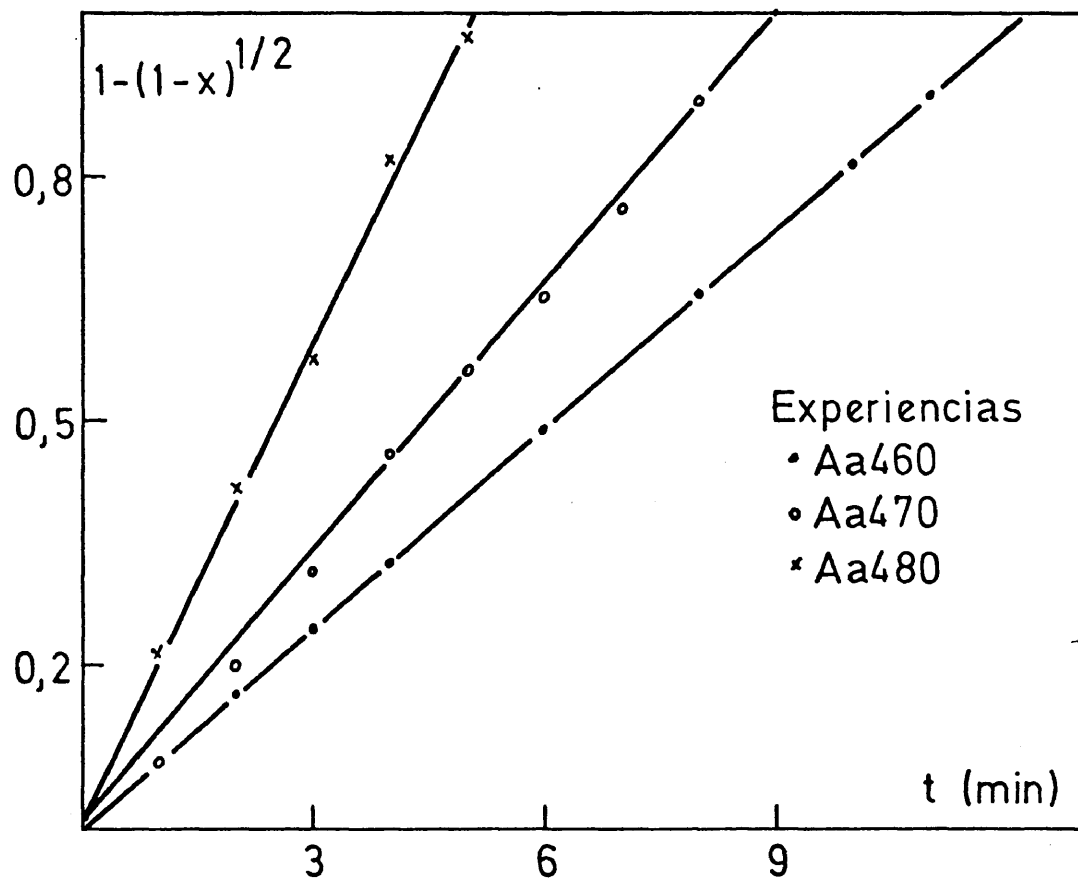


Figura 3.57.- Variación del término $1-(1-x)^{1/2}$ con el tiempo de reacción.

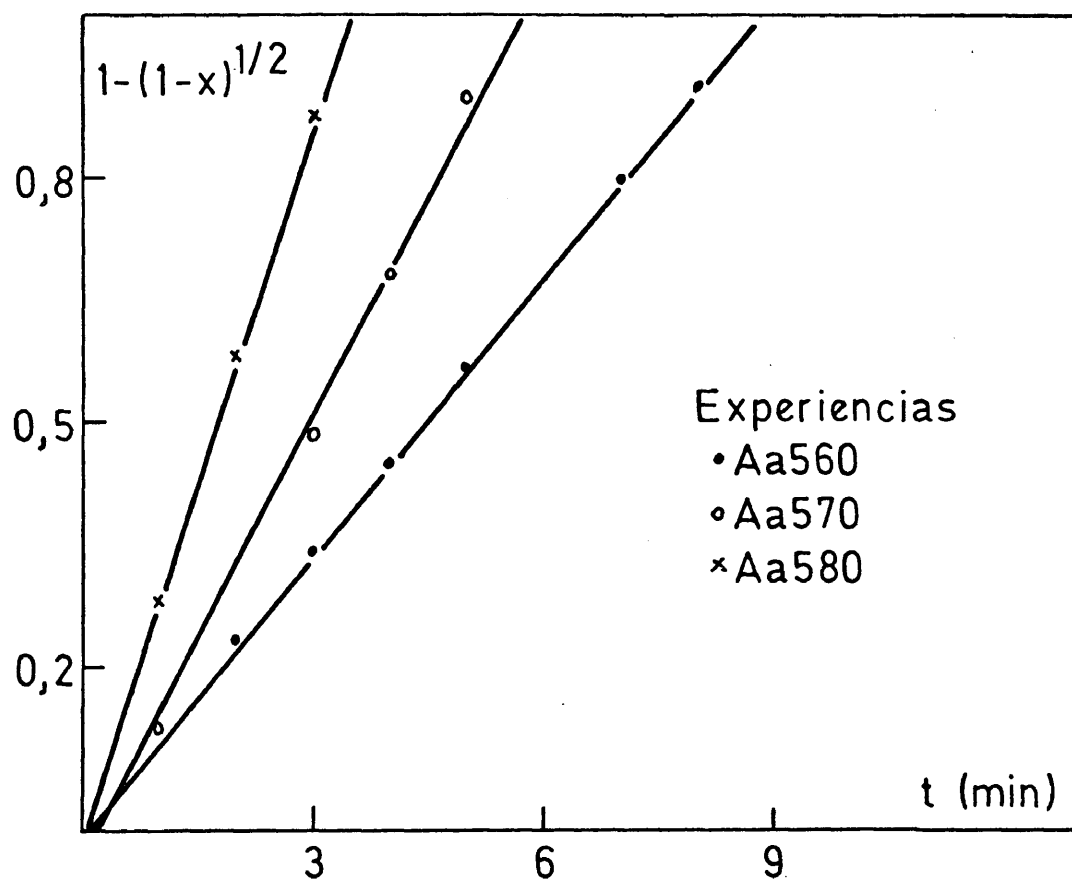


Figura 3.58.- Variación del término $1-(1-x)^{1/2}$ con el tiempo de reacción.

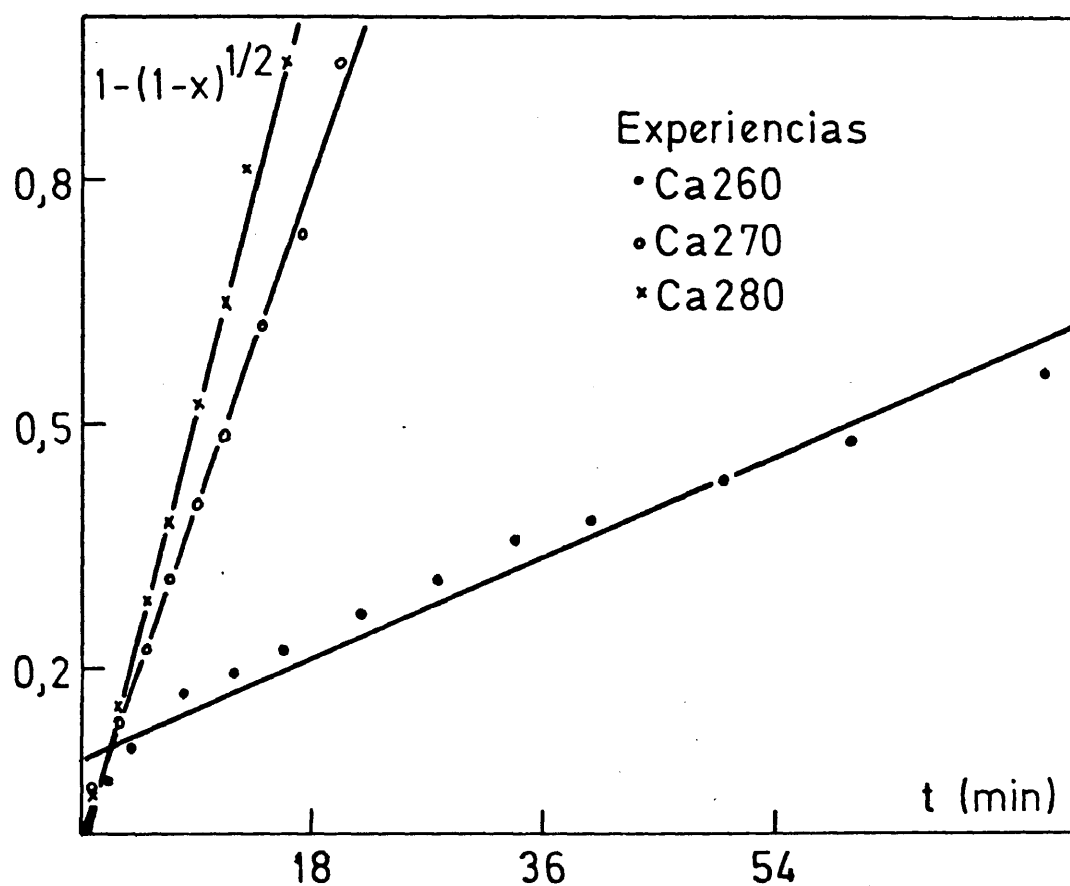


Figura 3.59.- Variación del término $1-(1-x)^{1/2}$ con el tiempo de reacción.

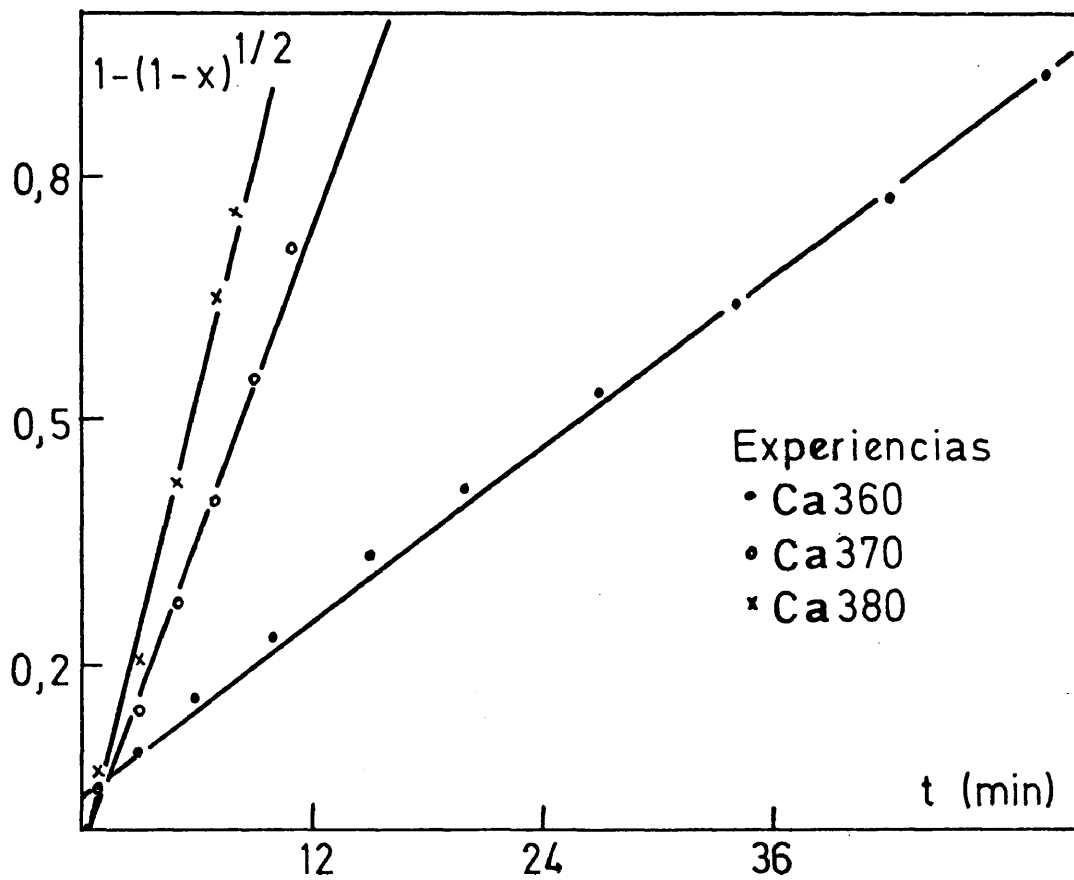


Figura 3.60.- Variación del término $1-(1-x)^{1/2}$ con el tiempo de reacción.

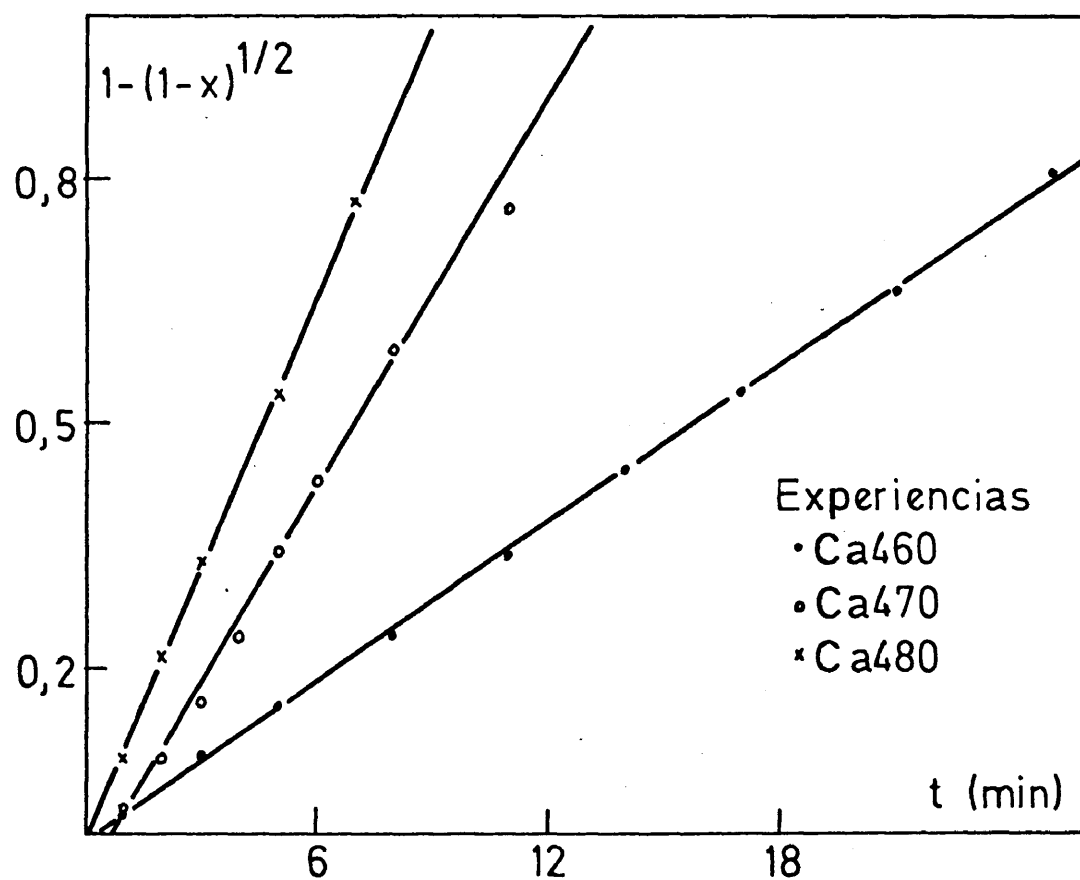


Figura 3.61.- Variación del término $1-(1-x)^{1/2}$ con el tiempo de reacción.

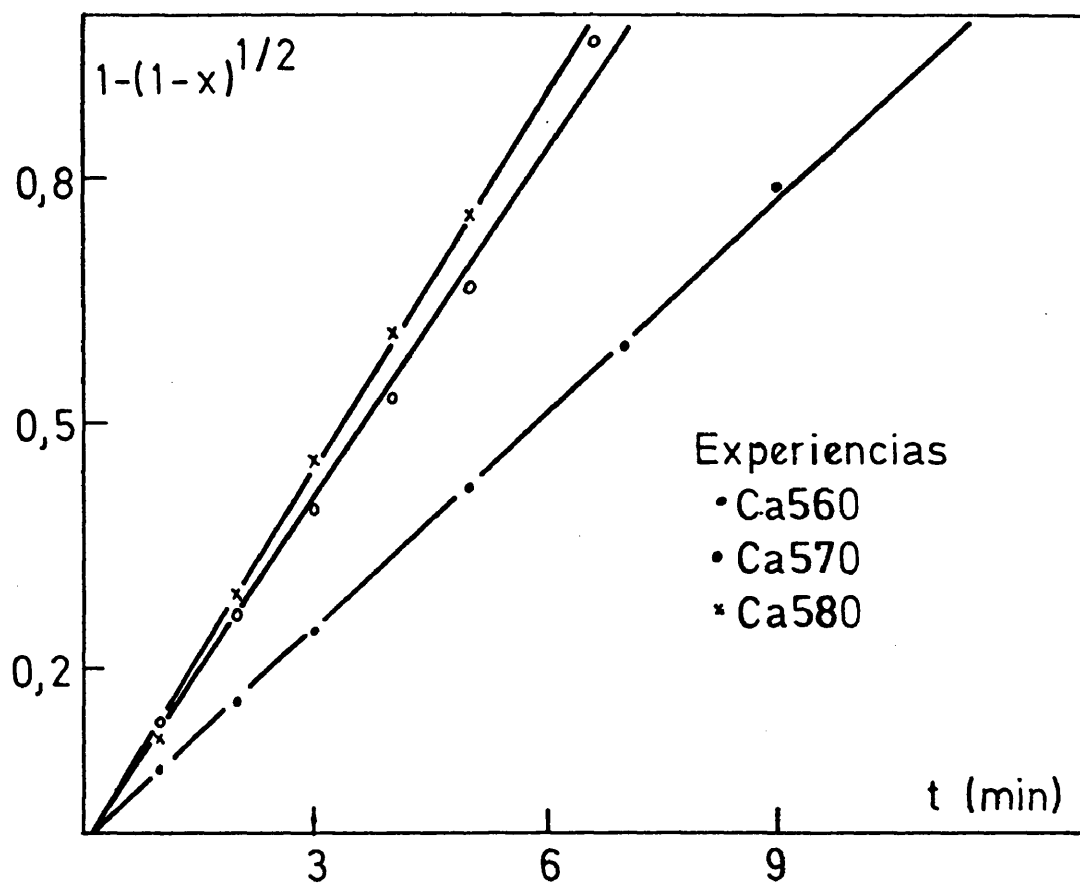


Figura 3.62.- Variación del término $1-(1-x)^{1/2}$ con el tiempo de reacción.

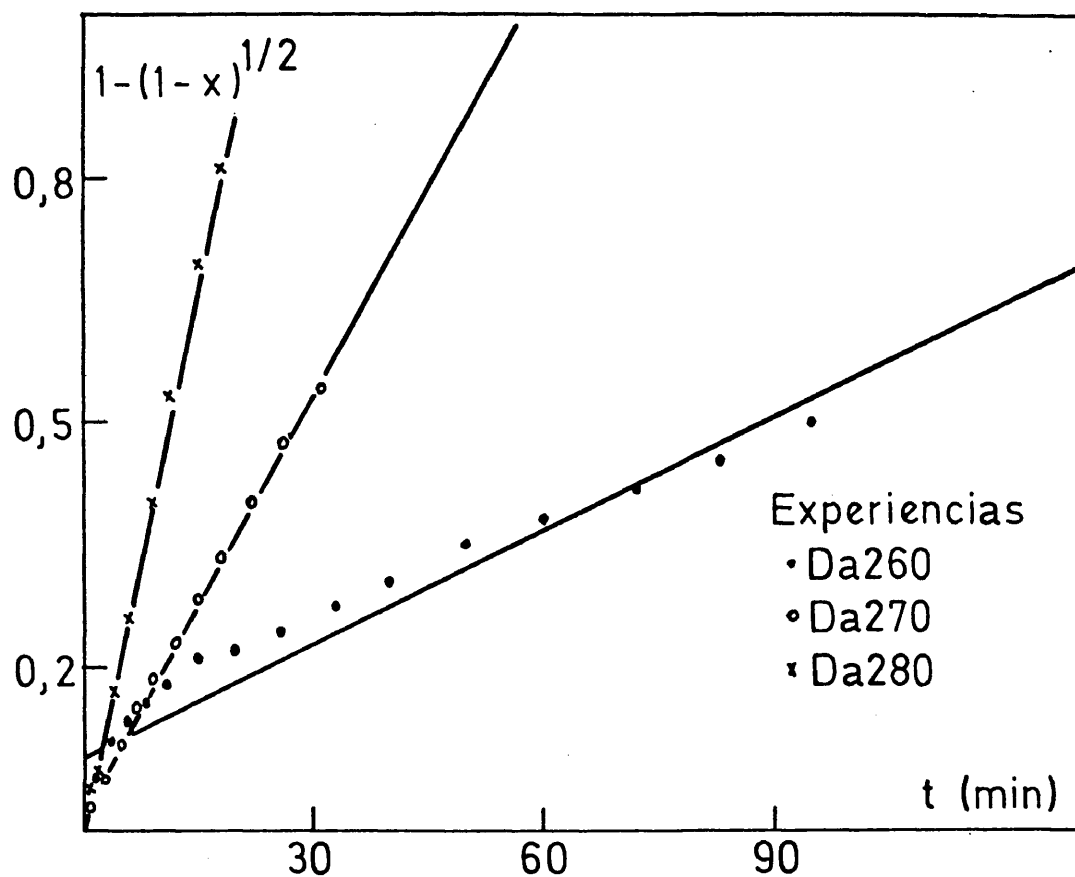


Figura 3.63.- Variación del término $1-(1-x)^{1/2}$ con el tiempo de reacción.

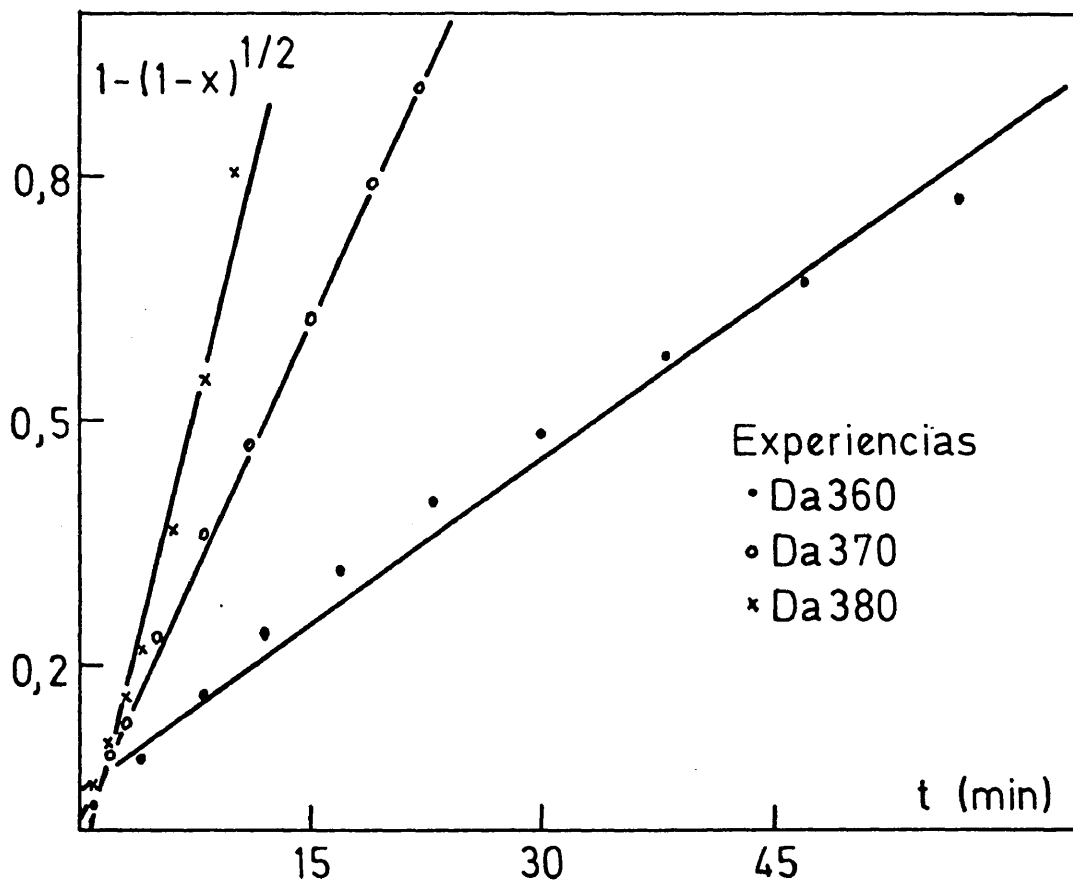


Figura 3.64.- Variación del término $1-(1-x)^{1/2}$ con el tiempo de reacción.

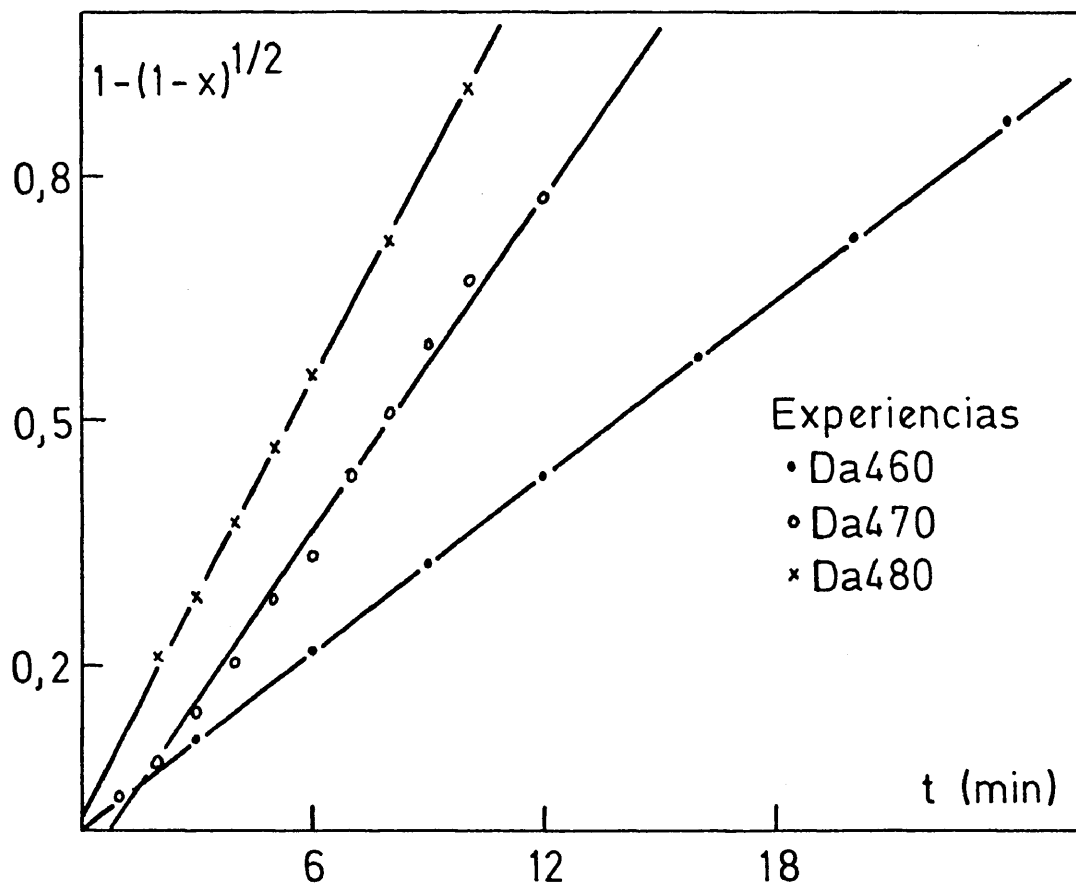


Figura 3.65.- Variación del término $1-(1-x)^{1/2}$ con el tiempo de reacción.

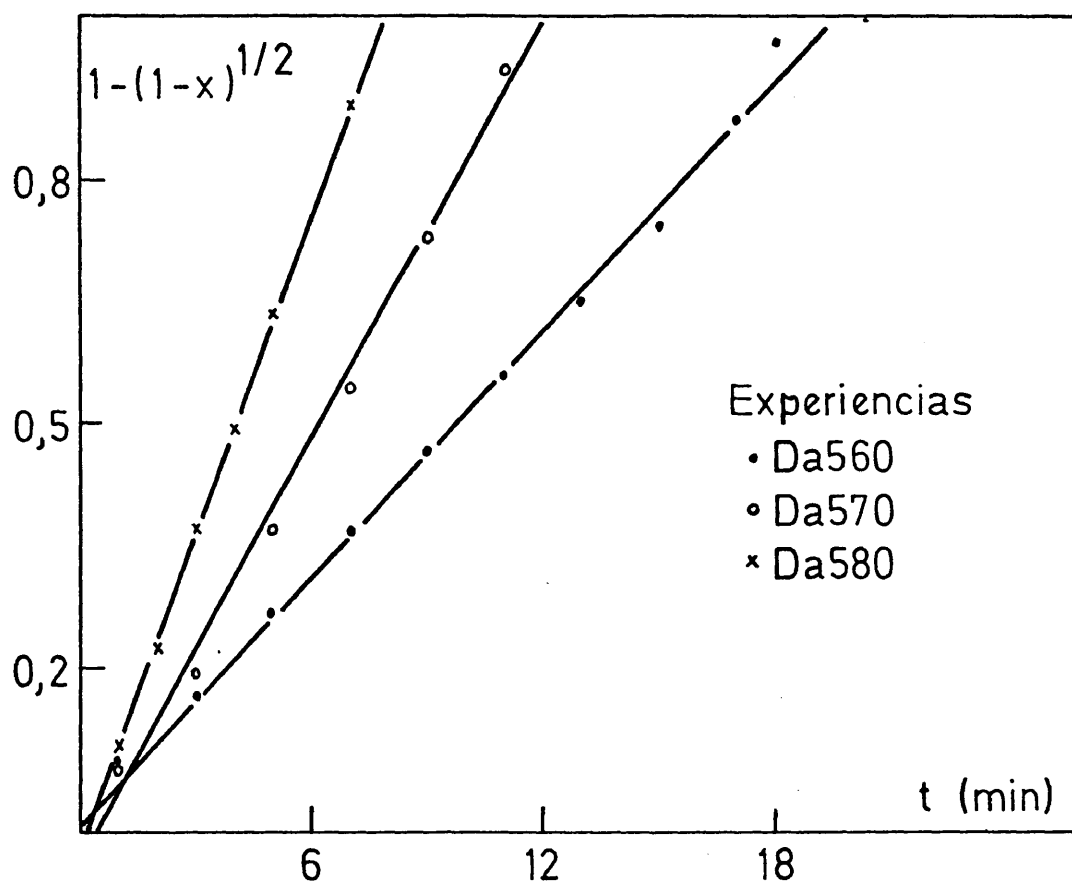


Figura 3.66.- Variación del término $1-(1-x)^{1/2}$ con el tiempo de reacción.

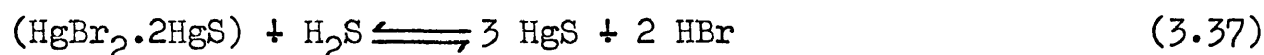
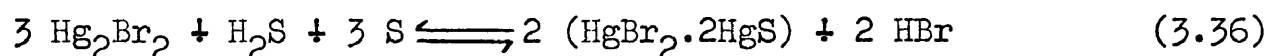
-tiempo se ajustan con una gran exactitud al modelo elegido, obteniéndose valores de ordenada en el origen muy próximos a cero y -- coeficientes de correlación en la mayoría de los casos con un va-- lor de 0,99 o mayor. Esto confirma la bondad del modelo elegido.

ii) Observando los valores de pendiente encontrados, es de cir, los de la constante K_D de la ecuación (3.34), se confirman igualmente de forma cuantitativa las influencias de temperatura, -- concentración y tamaño de partícula sobre la velocidad de reacción entre el HBr y el HgS que se exponían en el Apartado 3.4.1., es de cir, que un aumento de concentración y temperatura propician un au mento en la velocidad del ataque del sólido, así como que un aumen to en la subdivisión de este aumenta igualmente la velocidad aludi da.

iii) Se observa no obstante con referencia a lo expuesto - en el punto i), que existen unos cuantos ensayos cuyos pares de va lores conversión-tiempo no se ajustan, como sería de esperar, al - modelo ensayado. Estas experiencias son concretamente las Aa260, - Ca260, Ca360, Da260 y Da360 cuyas líneas representativas de varia ción del primer término de la ecuación (3.34) con el tiempo de --- reacción, se encuentran respectivamente en las figuras 3.55, 3.59, 3.60, 3.63 y 3.64, siendo común a todas ellas un gran valor de or denada en el origen y un relativamente bajo valor de coeficiente - de correlación, sobre todo, si se compara con el del resto de las experiencias. Como se observa con respecto a las condiciones en -- que se han realizado estas experiencias, es común a todas ellas u na concentración 6 molar y unas temperaturas de 20 o como mucho 30 2C. Es decir, cuando las condiciones de ataque son sensiblemente - suaves, el modelo no se ajusta a los valores experimentales y cuan do estas condiciones son intermedias o enérgicas, entonces el mode lo es totalmente válido.

La razón de que este pequeño número de experiencias no se ajustasen al modelo propuesto, fué desde este momento motivo de -- preocupación. Por esto, se pensó en abordar el problema desde otro punto de vista y si era posible con mayor profundidad. Esto requie

re evidentemente un conocimiento igualmente profundo y amplio de la reacción que se piensa está ocurriendo en el reactor, para lo cual, se hizo un estudio bibliográfico más completo y extenso que el realizado hasta aquel momento. Como consecuencia se pudo constatar un hecho muy importante puesto de manifiesto por Franceschi -- (3.14). Este autor explica la precipitación del HgS (reacción inversa a la que nosotros estamos considerando) por una serie de --- reacciones en equilibrio en que toman parte todos los compuestos -- que intervienen en el sistema estudiado por nosotros, además de otras sustancias. Estas reacciones son las siguientes:



Como se puede observar, en los equilibrios (3.35) a (3.37) toman parte junto a compuestos en solución (HBr y HgBr_2) y gaseosos (H_2S), otros que son insolubles en solución acuosa como el azufre (S), el sulfobromuro de mercurio (II) ($\text{HgBr}_2 \cdot 2\text{HgS}$) y el bromuro de mercurio (I) (Hg_2Br_2). Precisamente el hecho de que exista -- la posibilidad de formación de algún compuesto sólido, fué lo que nos hizo sospechar que las desviaciones que se producían con respecto a la aplicación del modelo cinético estaban fundamentadas en la posible formación de alguno o de todos estos compuestos sólidos sobre la superficie de reacción de las partículas de cinabrio.

Para poder comprobar este extremo, se pensó estudiar la evolución de la superficie del sólido con el tiempo de reacción, pero precisamente en aquellas condiciones bajo las cuales se producían las desviaciones observadas. Así se realizaron unas series de experiencias a una concentración 6 molar de ácido bromhídrico, a -- distintas temperaturas y con una tamaño de partícula intermedio -- (200 a 250 micras). Por supuesto la agitación se estableció en ---

1200 rpm. Estos ensayos eran detenidos para tiempos crecientes de reacción y en el momento adecuado. Para detener la reacción, el contenido del matraz reactor era rápidamente extraído de este y las partículas de sólido se separaban de la solución por medio de una simple operación de filtrado con la ayuda de un embudo de placa porosa filtrante (poro número 3). A continuación el sólido se secaba a unos 80 °C en una estufa eléctrica. Posteriormente las partículas extraídas del reactor eran observadas detenidamente con la ayuda de un estereomicroscopio marca Zeiss III, con posibilidad de observar los objetos aumentados 80 veces.

De cada experiencia se tomaron un grupo de partículas al azar, las cuales fueron estudiadas con ayuda del referido microscopio y posteriormente fotografiadas con la máquina fotográfica que aquel incorpora como accesorio. Algunas de las fotografías obtenidas se encuentran en las figuras 3.67 a 3.70. Estas fotografías se realizaron a partículas atacadas con un ácido de concentración 6 molar y a 20 °C. Hemos de decir que las fotografías obtenidas de partículas atacadas a 30, 40 y 50 °C muestran una apariencia muy similar y las expuestas se consideran totalmente representativas de todas las demás. Los tiempos a que se detuvieron las experiencias cuyas partículas se muestran en las figuras fueron respectivamente de 8, 14 y 34 minutos para las figuras 3.68, 3.69 y 3.70.

El estudio tanto individual como comparado de estas fotografías mostró los siguientes hechos:

i) Sobre las partículas de sólido y en mayor o menor extensión se observan compuestos de color blanco-amarillento. Estos compuestos recubren, como decimos parcialmente o totalmente, la superficie del sólido pero en ningún caso el espesor del compuesto es apreciable, sino que más bien se trata de una fina película. Nunca este hecho se debe interpretar como la formación de una verdadera ceniza tal como esta se definió en su momento, ya que el tamaño i-



Figura 3.67.- Partículas de cinabrio sin atacar
aumentadas 32 veces.

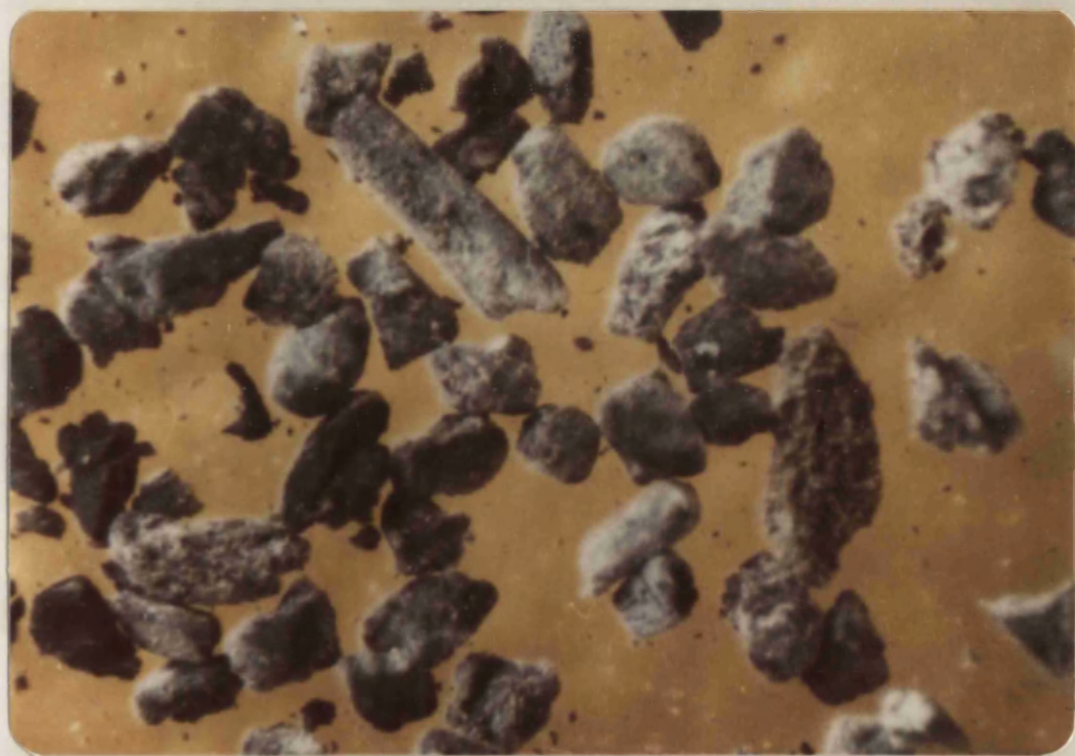


Figura 3.68.- Partículas de cinabrio atacadas du-
rante 8 minutos. 32 aumentos.



Figura 3.69.- Partículas de cinabrio atacadas durante 14 minutos. 32 aumentos.

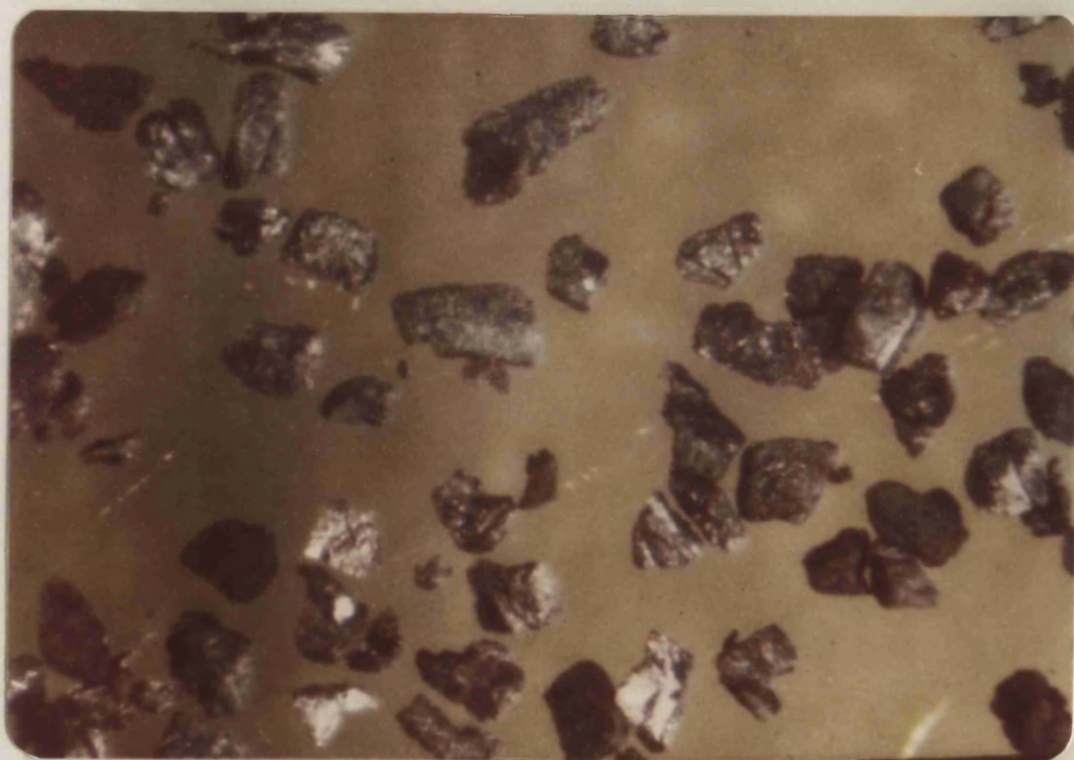


Figura 3.70.- Partículas de cinabrio atacadas durante 34 minutos. 32 aumentos.



inicial de las partículas no permanece constante con el tiempo de reacción, sino que disminuye progresiva y continuamente. Si el sólido que se forma sobre la superficie fuese una verdadera ceniza, entonces la partícula no disminuiría de tamaño con el tiempo de reacción siendo su tamaño constante pues aunque el espesor del núcleo sin reaccionar disminuye, el espesor de la capa de ceniza aumenta. Esta situación en ninguno de los casos observados se presenta.

ii) Los fenómenos indicados en el Apartado i), se producen según hemos podido advertir, tanto a 20 como a 30, 40 y 50 °C, si bien es cierto, que este hecho es menor conforme aumenta la temperatura, hasta ser muy poco apreciable a la temperatura más alta.

iii) Aunque no incide directamente sobre el fenómeno que concretamente estamos estudiando, de la observación de las fotografías se puede constatar que las partículas que inicialmente tienen una forma irregular (véase la figura 3.67) con profusión de aristas, conforme aumenta el tiempo de reacción van redondeándose y haciéndose más pequeñas, desapareciendo progresivamente su irregularidad y tendiendo, dentro de un cierto límite, a la esfericidad. Así mismo, se observa que sobre la superficie de las partículas, en un principio uniforme y compacta, conforme progresa la reacción van apareciendo puntos de ataque preferente que provocan sobre la superficie grietas y hendiduras de profundidad irregular. Estas grietas cuando las condiciones de ataque no son enérgicas se propagan, en mayor o menor extensión, a través de la masa de la partícula, pero sin provocar fraccionamiento. Este aparece, precisamente por la formación de estas grietas en las condiciones más enérgicas del ataque.

A estos hechos experimentales se les trató de relacionar con las desviaciones observadas al aplicar el modelo cinético. No obstante, antes hemos de decir que según se puede leer en la bibliografía, las propiedades de los sólidos que se forman en las --

reacciones (3.35) a (3.37) son las siguientes:

i) Azufre. Es bien sabido por todos que se trata de un sólido cristalino de color amarillento a temperatura ambiente, siendo estable hasta 95,5 °C en su modificación alotrópica conocida como alfa y que cristaliza en el sistema rómbico. Es además insoluble en ácido bromhídrico.

ii) Sulfobromuro de mercurio (II). Tres investigadores lo sintetizan en distinta época y en distintas condiciones, son respectivamente Rose (3.15), Palm (3.16) y Denigès (3.17). Obtienen todos un compuesto de fórmula estequiométrica $\text{HgBr}_2 \cdot 2\text{HgS}$ y de color blanco-amarillento. Este compuesto precede a la precipitación del sulfuro de mercurio por el paso de una corriente de sulfuro de hidrógeno a través de una disolución acuosa de bromuro mercúrico. Es un compuesto que por otro lado, no es atacado por el bromuro de hidrógeno. Takei (3.18) estudia varias de sus otras propiedades físicas menos comunes.

iii) Bromuro de mercurio (I). Según Pascal (3.19) es un polvo formado por agujas microcristalinas, parece ser que incoloras, cuando se obtiene por precipitación. Es bastante insoluble en agua, aunque su solubilidad se ve muy aumentada en presencia de HBr .

En función de estas propiedades físicas y químicas, se pensó que el sólido que se observaba en las fotografías y sobre la superficie de las partículas, podía estar compuesto de sulfobromuro de mercurio y azufre, pues como hemos tenido ocasión de apreciar, ambos son insolubles en ácido bromhídrico y ambos tienen un color más o menos blanco-amarillento. Este hecho no ha podido ser constatado experimentalmente con toda exactitud y tan sólo lo aquí expuesto es una hipótesis, ya que pensamos que el profundizar en este tema e identificar cuantitativamente estos compuestos se sale del plan de trabajo y de los objetivos últimos de nuestra investigación. No obstante, es un tema abierto a nuestras próximas investigaciones.

A parte de la naturaleza de estas sustancias, es un hecho claro que la superficie de las partículas se encuentra recubierta en mayor o menor extensión por ellas, lo que puede explicar las desviaciones observadas al aplicar el modelo cinético repetidamente aludido. Así a concentración baja y a temperatura baja, la formación de estas sustancias, al ser importante, retarda el normal ataque por el ácido, pues este encuentra una gran dificultad para alcanzar la totalidad de la superficie útil de reacción. Sin embargo, aunque la concentración permanezca baja, si la temperatura sube, el mecanismo por el cual se forma el sólido sobre la partícula se ve muy inhibido con lo que, aun habiendo formación de pequeñas cantidades de sólido, la aplicación del modelo no se ve perturbada.

También se pudo constatar, que para concentraciones mayores a 6 molar y a cualquier temperatura no se producían nunca estos fenómenos sobre la superficie de la partícula.

3.4.3. Influencia sobre la constante K_D de la ecuación (3.34) de las distintas variables.

Recordemos que la ecuación (3.34) era la siguiente:

$$1 - (1 - x)^{1/2} = K_D t \quad (3.34)$$

en ella, como vemos, existe una constante K_D que a su vez es función de otra serie de constantes, es decir,

$$K_D = \frac{BC_{Af}}{R_o^{3/2}} \quad (3.38)$$

donde B es una constante que depende de la temperatura, ya que en su expresión a parte de otras magnitudes como la densidad y viscosidad, tiene la difusividad que es función de la temperatura. Así también K_D depende de esta variable. C_{Af} , como sabemos, es la --

concentración de ácido bromhídrico en el seno del fluido y permanece constante a lo largo de toda la experimentación, ya que se consume una parte ínfima por reacción con el sólido que se ataca. Y por último, R_0 es el radio inicial medio de las partículas supuestas perfectamente esféricas.

Recordemos que al deducir los modelos cinéticos en el Apartado correspondiente, el exponente a que se encuentra elevada la concentración era la unidad. Este exponente es el que nos muestra la influencia de la concentración sobre la constante K_D y sería interesante calcularlo para poder conocer con más detalle este tipo de dependencia. Por otro lado, la influencia de otra de las variables que se estudian, el radio inicial de las partículas, nos la indicará el exponente que esta magnitud tome en la ecuación cinética. Según el modelo cinético aplicado, K_D es directamente proporcional a $(R_0^{-3/2})$ cuando se trabaja con partículas de sólido que tienen una forma perfectamente esférica. Pero por mucho que queramos, la forma de nuestras partículas, aunque tenga tendencia a la esfericidad, no llega a ser totalmente equivalente con esta forma geométrica. Este hecho se ha de reflejar, evidentemente, en que el exponente del radio no tenga el valor de $(-3/2)$. Otro hecho que sin duda tiene que influir en el valor de este exponente es el considerar que conforme transcurre la reacción, aparecen sobre el sólido zonas de ataque preferente que a la larga se traducen en grietas. Estas grietas, en condiciones enérgicas de ataque, pueden dar lugar al fraccionamiento de las partículas. Pero ¿qué influencia tienen estos fenómenos sobre la magnitud del exponente?. Como sabemos, para una misma cantidad de materia, la esfera es la forma geométrica que tiene un menor desarrollo superficial. Como en nuestro caso, las partículas no son esféricas en el sentido estricto de la palabra, su desarrollo superficial será más grande, en cualquier caso, que el de las partículas supuestas esféricas y siempre para la misma cantidad de materia. Esto equivale a que el valor de



R_0 que se lleva a las expresiones cinéticas sea mayor que el que se obtendría, si el peso de sólido atacado, se repartiese en perfectas esferas, con lo que esto debe suponer logicamente una disminución en el valor absoluto a que se encuentra elevado R_0 en la expresión cinética. Evidentemente la aparición de grietas durante el ataque e incluso el fraccionamiento de las partículas en condiciones enérgicas de ataque, deben de acentuar el hecho de que el valor del exponente del que venimos hablando, se haga todavía menor. Logicamente el conseguir partículas de sólido perfectamente esféricas es en la práctica tremendamente difícil, mucho más si queremos trabajar con materias primas lo más parecidas posibles a las de la industria metalúrgica dedicada a la obtención del mercurio. En resumen, por todas estas razones, es conveniente ver la dependencia de la constante K_D con R_0 , o lo que es lo mismo, determinar exactamente el exponente del radio de las partículas.

De lo dicho, se puede deducir que si se supone para la difusividad una dependencia exponencial con la temperatura, la constante K_D se puede expresar mediante la siguiente ecuación genérica

$$K_D = B_0 e^{-(E^0/R_g T)} C_{Af}^m R_0^n \quad (3.39)$$

en donde B_0 es una constante que engloba a su vez los valores de densidad molar del sólido, coeficiente estequiométrico de la reacción de ataque del HgS por el HBr, el factor D_0 resultante de la dependencia exponencial de D con respecto a la temperatura según la conocida ecuación de Arrhenius y a la constante A definida por las ecuaciones (3.7) y (3.19). E^0 es la energía aparente de activación. R_g es la constante de los gases. T es la temperatura de reacción. m y n son los exponentes de la concentración y radio respectivamente. Las letras K_D , C_{Af} y R_0 tienen el mismo significado que en párrafos anteriores. Así pues, la ecuación (3.39) nos muestra la dependencia de K_D con temperatura, concentración y tamaño de --

partícula y nosotros podremos conocer los valores de B_o , E^o , m y n operando adecuadamente con esta ecuación y haciendo uso de los datos experimentales obtenidos de K_D .

Estos datos experimentales de K_D para cada una de las experiencias realizadas y en las cuales se cumple el modelo cinético - ensayado, se encuentran en la tabla 3.37.

3.4.3.a. Influencia de la temperatura en K_D .

Si en la expresión (3.39) se toman logaritmos neperianos - se llega a esta otra expresión:

$$\ln K_D = \ln B_o - \frac{E^o}{R_g} \frac{1}{T} + m \ln C_{Af} + n \ln R_o \quad (3.40)$$

Pues bien, si a partir de los resultados de la tabla 3.37- se seleccionan series de experiencias que tengan en común el estar realizadas a la misma concentración y con el mismo tamaño de partícula y los distintos valores de $(\ln K_D)$ se representan frente a la inversa de la temperatura en grados Kelvin, se deben obtener distintas líneas rectas cuya pendiente será igual a $(-E^o/R_g)$ y cuya ordenada en el origen será

$$\ln (B_o)_1 = \ln B_o + m \ln C_{Af} + n \ln R_o \quad (3.41)$$

Precisamente esta representación gráfica se encuentra en la figura 3.71, habiendo sido los puntos de $(\ln K_D)$ frente a $(1/T)$ ajustados a una línea recta mediante el método de los mínimos cuadrados. Los valores obtenidos de ordenada en el origen, $\ln (B_o)_1$, de pendiente, $(-E^o/R_g)$ y de coeficiente de ajuste de los puntos a una línea recta, para cada serie de experiencias, se encuentran en la tabla 3.38.



Tabla 3.37

Valores experimentales de la constante K_D de la ecuación -
(3.34).

Experiencia	$K_D \cdot 10^6$	Experiencia	$K_D \cdot 10^6$
Aa260	-----	Ca460	32173
Aa270	74098	Ca470	79216
Aa280	100156	Ca480	110639
Aa360	54579	Ca560	87823
Aa370	93192	Ca570	142752
Aa380	141908	Ca580	154539
Aa460	81651	Da260	-----
Aa470	112974	Da270	17240
Aa480	194886	Da280	44571
Aa560	113694	Da360	-----
Aa570	180379	Da370	41037
Aa580	289623	Da380	77768
Ca260	-----	Da460	36063
Ca270	45217	Da470	68762
Ca280	61055	Da480	89299
Ca360	-----	Da560	50847
Ca370	63948	Da570	84708
Ca380	95965	Da580	128962

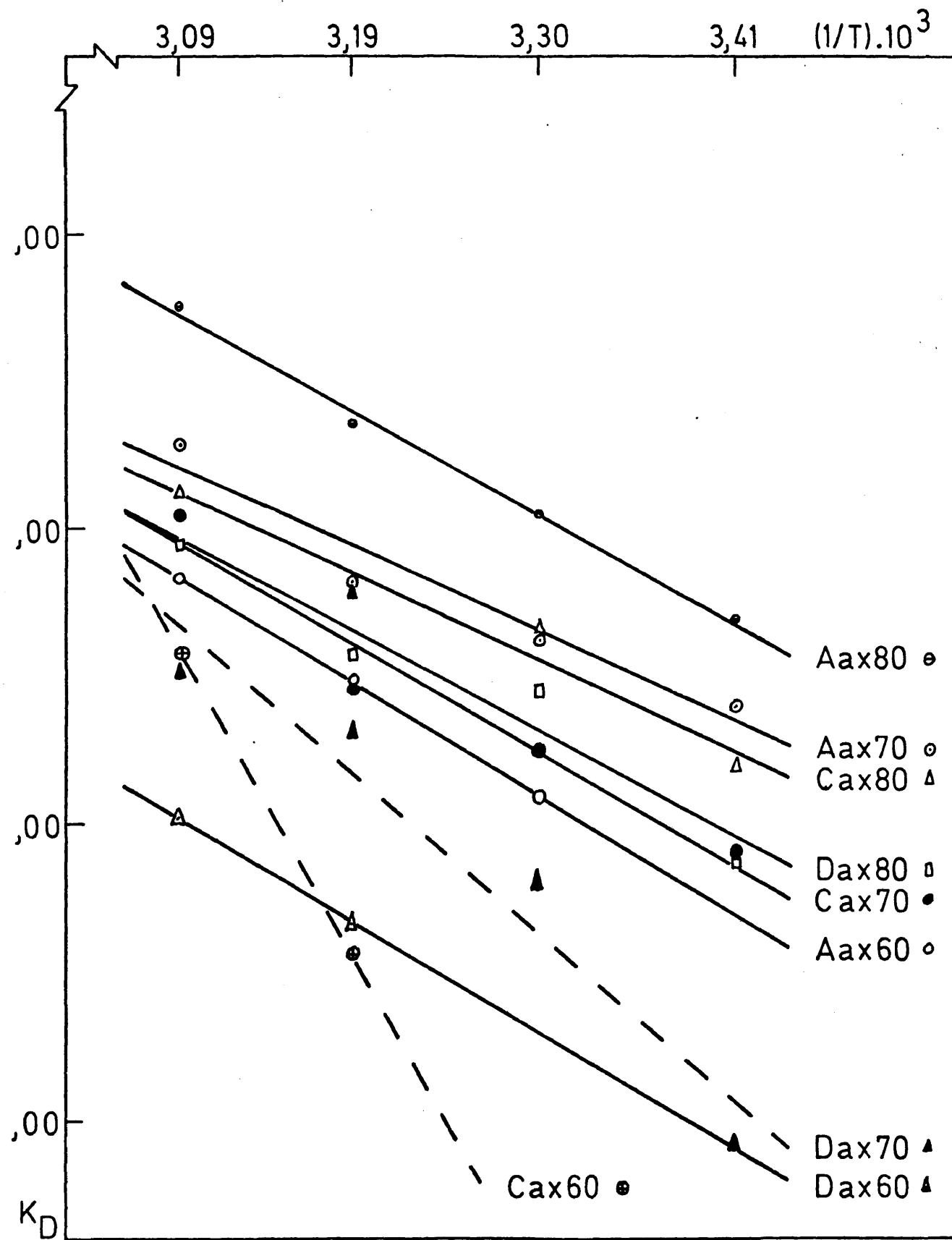


Figura 3.71.- Variación de $(\ln K_D)$ con la inversa de la temperatura.



Tabla 3.38

Ordenada en el origen, pendiente y coeficiente de correlación del ajuste de $(\ln K_D)$ frente a $(1/T)$ para series de experiencias con los demás parámetros comunes.

Grupo de Experiencias	Ordenada Origen $\ln (B_o)_1$	Pendiente $- E^0/R_g$	Coeficiente Correlación
Aa360			
Aa460	8,9663	- 3597,49	0,9986
Aa560			
Aa270			
Aa370	6,5392	- 2694,81	0,9444
Aa470			
Aa570			
Aa280			
Aa380	8,9844	- 3313,41	0,9955
Aa480			
Aa580			
Ca460	29,0151	- 10162,58	1,0000
Ca560			
Ca270			
Ca370	8,6400	- 3453,63	0,9517
Ca470			
Ca570			
Ca280			
Ca380	6,7313	- 2780,09	0,9683
Ca480			
Ca580			



Tabla 3.38 (continuación)

Ordenada en el origen, pendiente y coeficiente de correlación del ajuste de $(\ln K_D)$ frente a $(1/T)$ para series de experiencias con los demás parámetros comunes.

Grupo de Experiencias	Ordenada Origen $\ln (B_o)_1$	Pendiente $- E^0/R_g$	Coeficiente Correlación
Da460 Da560	7,7813	- 3477,26	1,0000
Da270 Da370 Da470 Da570	13,3128	- 5051,04	0,9423
Da280 Da380 Da480 Da580	7,7381	- 3160,71	0,9551

Se puede observar mediante el estudio de estos datos que se exponen en la tabla 3.38 y se representan en la figura 3.71, -- que la serie de experiencias Cax60 y Dax70, donde x puede significar 20, 30, 40 ó 50 °C, es decir, puede ser 2, 3, 4 ó 5, dan lugar a unas líneas cuya pendiente $(-E^0/R_g)$ es anormalmente alta con respecto a la pendiente de las demás líneas. Este fenómeno, aunque de pequeña magnitud en la serie Dax70, es muy importante en la serie Cax60, por mucho que sólo se puede trazar la línea correspondiente con dos puntos. Estas divergencias se achacan a posibles desviaciones de tipo experimental, así como a acumulación de desviaciones y errores al aplicar el modelo cinético. En cualquiera de los casos, los valores de estas dos series se desprecian frente a los relativamente uniformes valores de pendiente de las otras siete series de experiencias. A partir de estos siete valores se calcula el valor medio de $(-E^0/R_g)$ que resulta ser $(-3.211,06)$, lo que nos conduce tomando para R_g , constante de los gases, el valor de 1,9872 cal/mol.°K, a un valor de energía aparente de activación de 6,38 Kcal/mol. Este valor nos confirma el hecho de que el mecanismo de ataque del cinabrio por ácido bromhídrico, está controlado en un régimen de agitación de 1200 rpm. y en las condiciones ensayadas, por la transferencia de materia en la capa de fluido que rodea al sólido. Esto es así, porque según indica la bibliografía (3.20), un valor de energía de activación del orden de 3 Kcal/mol. indica un control de la cinética por medio de la etapa de transferencia de materia, mientras que cuando este valor es mayor que 10-Kcal/mol, el control del proceso que se estudia está influenciado por la reacción química en la superficie del sólido. En nuestro caso el valor de E^0 es moderadamente superior a 3 kcal/mol, pero se puede considerar como un valor que cae, aunque no con la suficiente claridad, dentro de los valores de control por la difusión. Con esto se confirma lo que suponíamos desde un principio.

3.4.3.b. Influencia del tamaño de partícula en K_D .

Esta influencia se puede estudiar de una forma similar a la utilizada para conocer la influencia de la temperatura, aunque con la diferencia de que en vez de partir de los datos de $(\ln K_D)$ utilizando la ecuación (3.40), se hace a partir de los datos obtenidos de $(\ln (B_0)_1)$ y mediante la ecuación (3.41). Así si se representan los valores de $(\ln (B_0)_1)$ obtenidos en el Apartado anterior y reseñados en la tabla 3.38, frente a $(\ln R_0)$, hemos de obtener tres líneas rectas, cuyos puntos tienen en común el mismo valor de concentración (6, 7 u 8 molar).

Entonces y considerando la ecuación (3.41), se obtendrá, mediante dicha representación, una línea con pendiente igual a n , es decir, el exponente a que estará elevado el radio y de ordenada en el origen igual a

$$\ln (B_0)_2 = \ln B_0 + m \ln C_{Af} \quad (3.42)$$

Pues bien, se realizó dicha representación encontrándose que los valores que se obtenían de ordenada en el origen y sobre todo, los que se obtenían de pendiente, eran extremadamente diferentes entre sí y sumamente extraños tanto por el valor absoluto, como por el signo. Esto es lógico que ocurriese así, ya que las pendientes de las distintas líneas de la figura 3.71 tienen parecido valor pero ni mucho menos, igual. Esto se refleja en inversiones de valores con respecto a lo que sería lógico esperar en el orden de magnitud de $(\ln (B_0)_1)$. Para superar estas desviaciones, fué necesario construir una nueva representación gráfica con los pares de valores $(\ln K_D, 1/T)$, de tal forma, que las series de puntos se ajustasen a sus líneas correspondientes, las cuales tienen la particularidad de poseer la misma pendiente, es decir, el valor de $(-3.211,06)$. El criterio seguido entonces para lograr el mayor-

ajuste posible de los puntos a sus líneas, todas con igual pendiente, fué el de obtener un coeficiente de ajuste máximo. Esta representación, en la cual no se han incluido por las razones ya apuntadas las series de experiencias Cax60 y Dax70, se encuentra en la figura 3.72.

A partir de dicha figura se calcularon de una forma gráfica, los nuevos valores de $(\ln (B_0)_1)$ y que resultaron ser los que se indican en la tabla 3.39. Estos valores de ordenada en el origen se representaron frente a $(\ln R_0)$ por el método de los mínimos cuadrados, obteniéndose tres líneas rectas, cada una para una concentración, es decir, 6, 7 u 8 molar. Los valores de ordenada en el origen, pendiente y coeficiente de correlación se encuentran resumidos en la tabla 3.40 y la representación de los valores de la tabla 3.39, en la figura 3.73.

De los anteriores resultados y de su representación, se obtienen unos valores de pendiente bastante próximos entre sí y con signo negativo, como era de esperar según la influencia de R_0 en la velocidad del ataque. El valor medio de esta pendiente y, por lo tanto, el valor del exponente a que se encontrará elevado el radio medio inicial de las partículas en la expresión final de K_D , es (-0,614).

El orden de magnitud que se obtiene para el exponente de R_0 es, como se puede comprobar, bajo, siendo unas 2,5 veces menor que el que preveía el modelo cinético, es decir, 1,5. Este hecho está relacionado con lo que ya se adelantaba en su momento de que las partículas no son totalmente esféricas y de que en el curso de la reacción se pueden producir grietas sobre el sólido que pueden dar lugar incluso en condiciones enérgicas, al fraccionamiento de las partículas. En cualquier caso, este valor tan bajo para el exponente de R_0 nos deja entrever una débil influencia del tamaño de

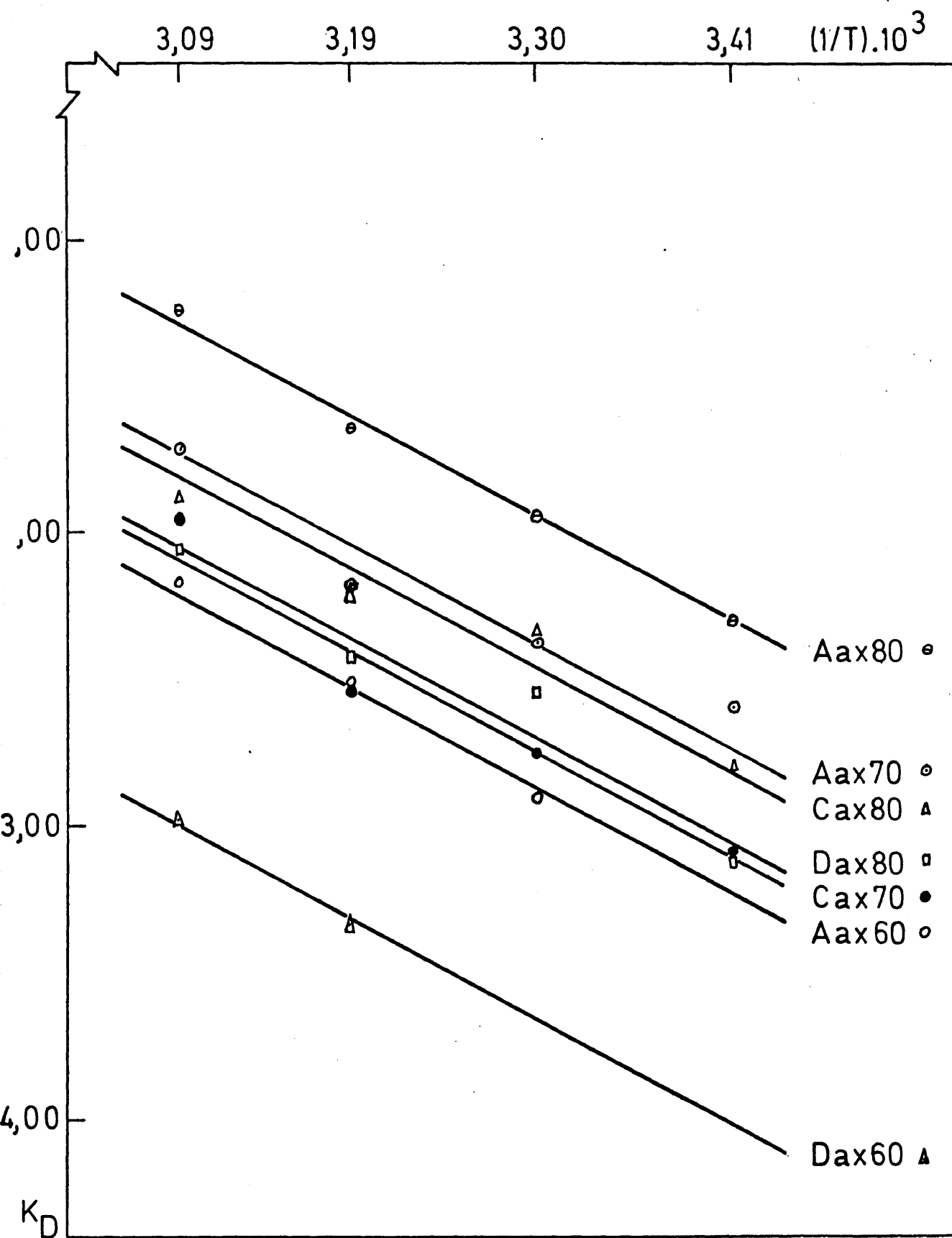


Figura 3.72.- Variación de $(\ln K_D)$ con la inversa de la temperatura.
Líneas con igual pendiente.



Tabla 3.39

Valores de $(\ln (B_o)_1)$ para series de experiencias con la misma concentración y el mismo tamaño de partícula.

Serie de experiencias	$\ln (B_o)_1$
Aax60	7,729
Aax70	8,224
Aax80	8,659
Cax70	7,859
Cax80	8,141
Dax60	6,949
Dax80	7,906



Tabla 3.40

Ordenada en el origen, pendiente y coeficiente de correlación del ajuste de $(\ln (B_o)_1)$ frente al $(\ln R_o)$ para series de valores con concentración común.

Series de valores con concentración molar	Ordenada origen $\ln (B_o)_2$	Pendiente Exponente de R_o (n)	Coeficiente correlación
6	2,6726	-0,6736	1,0000
7	4,3957	-0,5100	1,0000
8	3,7138	-0,6571	0,9943

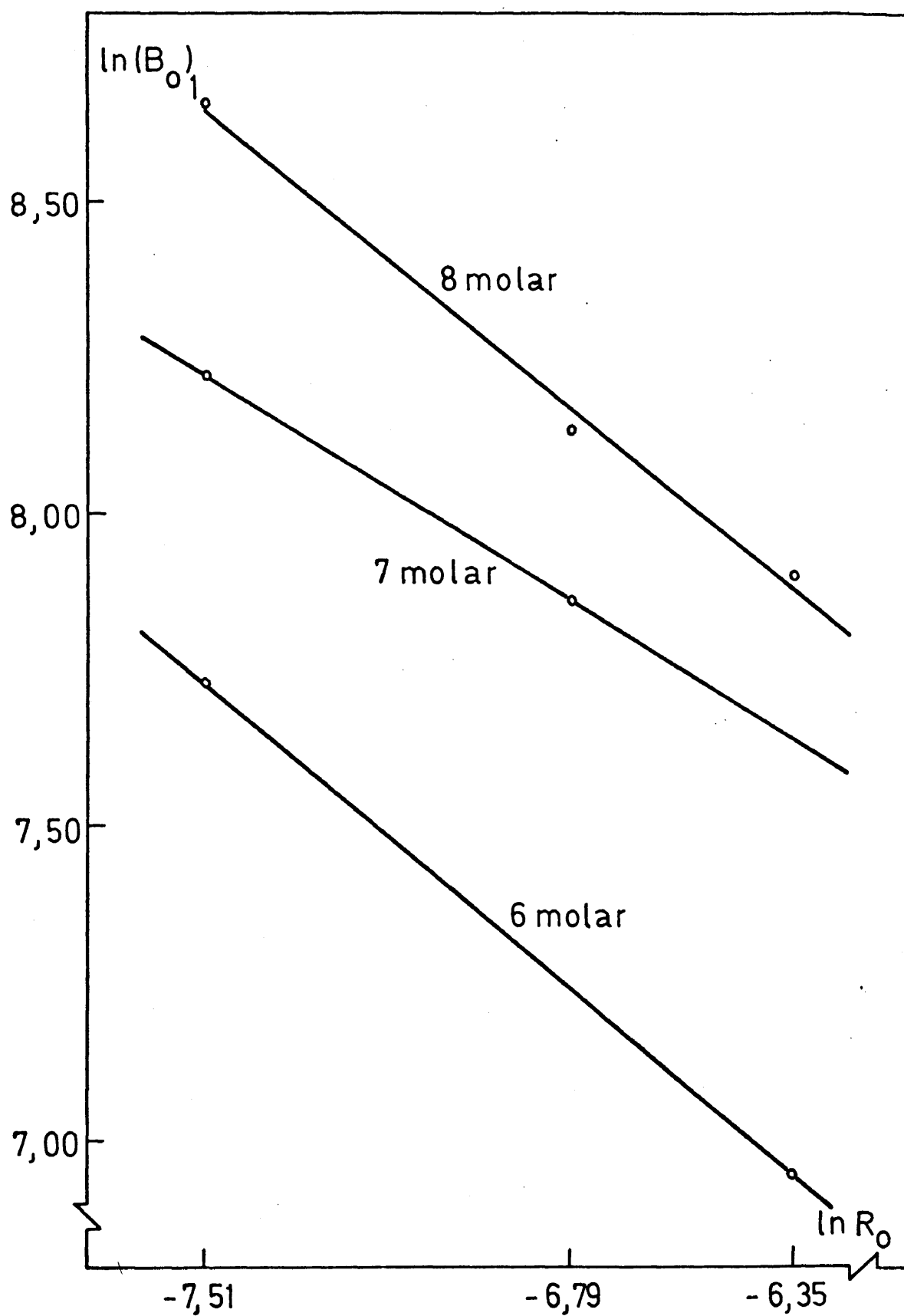


Figura 3.73.- Variación de $(\ln (B_0)_1)$ con $(\ln R_0)$.

partícula en la velocidad de reacción, ya que al ser el exponente próximo a cero, el valor de (R_0^n) se aproxima a uno.

3.4.3.c. Influencia de la concentración en K_D .

Tal como hemos hecho con temperatura y tamaño de partícula, podemos conocer la influencia de la concentración en la constante K_D , haciendo uso de ecuación (3.42), es decir, representando los tres valores encontrados de $(\ln (B_0)_2)$ frente a los tres valores del logaritmo neperiano de cada una de las concentraciones ensayadas. De esta forma, se obtendrá al ajustar por mínimos cuadrados, una línea recta cuya ordenada en el origen será el valor de $(\ln B_0)$ y cuya pendiente será el valor del exponente m de la concentración.

Para no tener los mismos problemas que en el Apartado anterior, los valores de $(\ln (B_0)_2)$ se obtienen graficamente a partir de la representación que se muestra en la figura 3.74. En ella las tres líneas trazadas, para cada una de las tres concentraciones, tienen la misma pendiente cuyo valor es $(-0,614)$, es decir, el valor medio del exponente del radio. De esta forma se obtienen para 6, 7 y 8 molar los valores respectivos de $(\ln (B_0)_2)$ siguientes: 2,896, 3,660 y 4,015.

Ajustando pues, estos tres últimos pares de valores $(\ln (B_0)_2, \ln C_{Af})$ por el método de los mínimos cuadrados a una línea recta, se obtienen los siguientes resultados:

Ordenada en el origen = $\ln B_0 = -4,0719$

Pendiente = $m = 3,917$

Coefficiente de correlación = $0,9725$

y a partir de ellos por tanto B_0 vale $1,705 \cdot 10^{-2}$. La representación gráfica donde se muestra la variación de $(\ln (B_0)_2)$ con el $(\ln C_{Af})$ se encuentra en la figura 3.75.

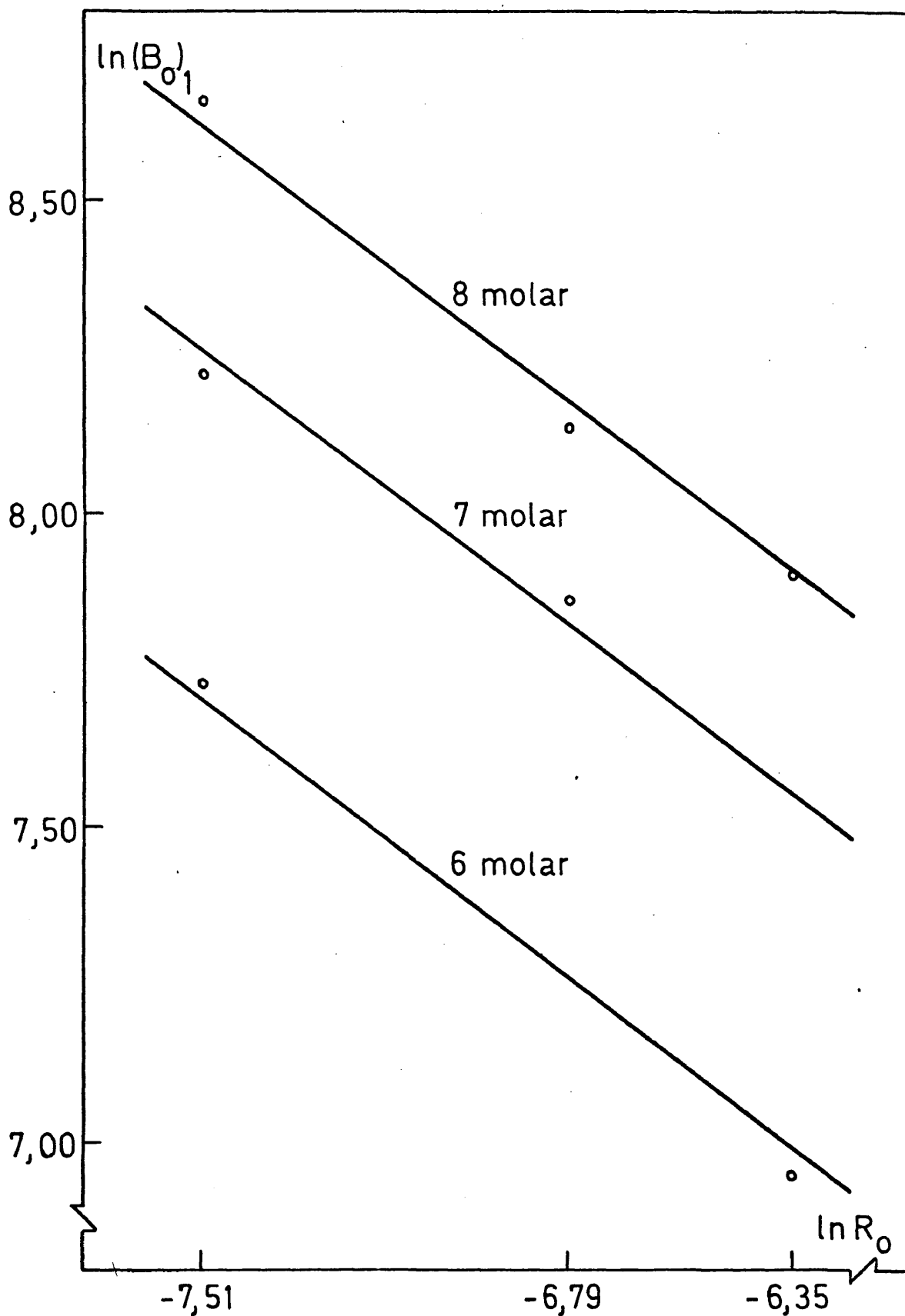


Figura 3.74.- Variación de $(\ln (B_0)_1)$ con $(\ln R_0)$. Líneas con igual pendiente.

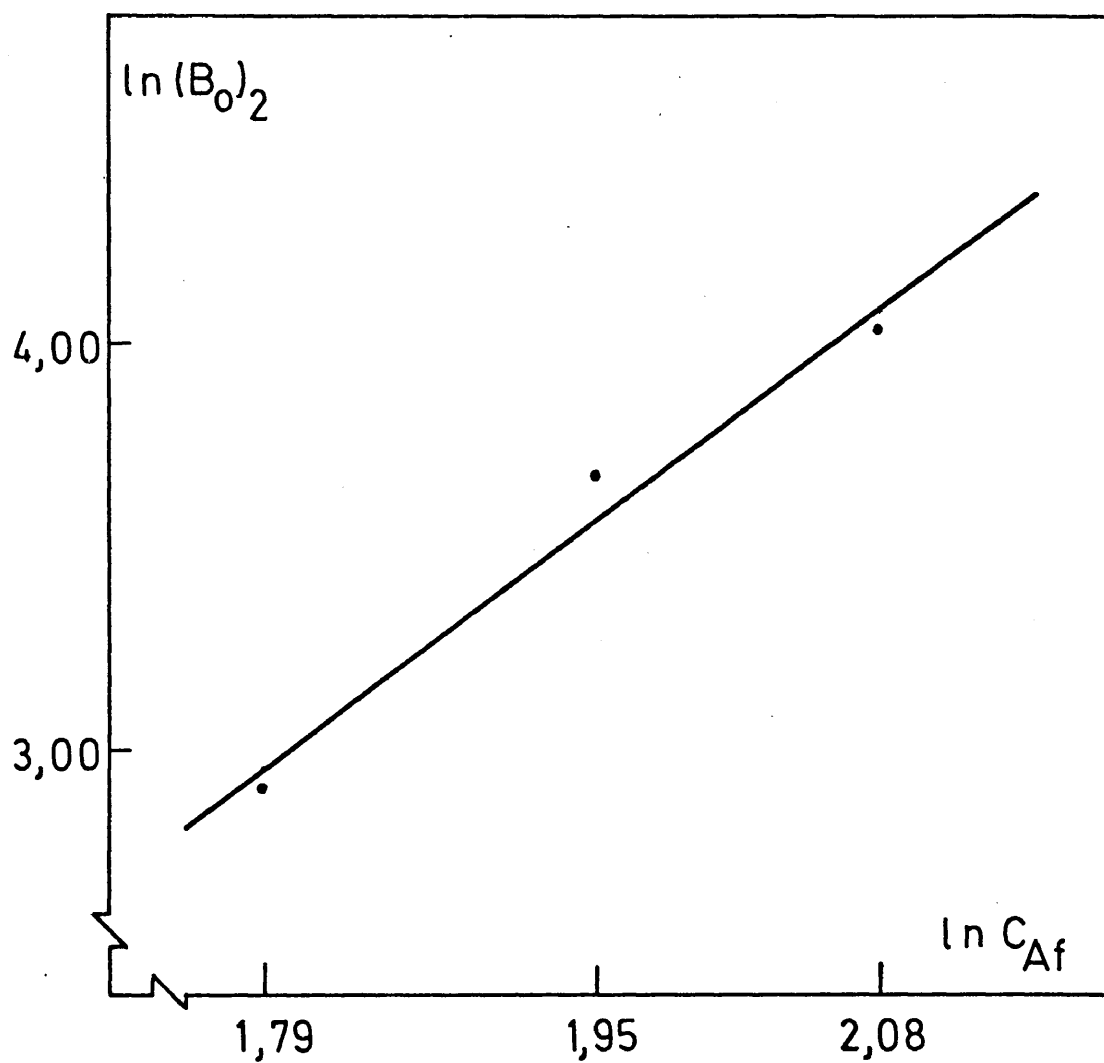


Figura 3.75.- Variación de $(\ln(B_0)_2)$ con $(\ln C_{Af})$.

Como se muestra en los cálculos anteriores, el exponente a que se encuentra elevada la concentración se aleja bastante del valor que se debe obtener, es decir, de la unidad, siendo igual prácticamente en nuestro caso a cuatro.

Precisamente esto fué lo que nos hizo volver a considerar las experiencias previas que se realizaron al comienzo del trabajo experimental a fin de fijar los márgenes de variación de cada una de las variables a estudiar. En aquel momento se observó, tal como queda reflejado en el Apartado 3.3.2.c., que con respecto a la concentración, si el valor era de 4 molar la reacción no transcurría en ninguna extensión y que subiendo una unidad de concentración, es decir, a 5 molar, la reacción ya empezaba a producirse. Este hecho nos hace pensar en que nuestro origen de concentraciones no es el cero, sino que debe existir un valor de concentración entre 4 y 5 molar a partir del cual la reacción comience y que debe ser considerado como origen de concentraciones. A este valor se le designa con las letras $(C_{Af})_0$. Quiere esto decir entonces, que la concentración que se debe considerar en la expresión de K_D , véase la ecuación (3.39), no es exactamente C_{Af} sino que debe ser $(C_{Af} - (C_{Af})_0)$, quedando por tanto K_D expresada de la siguiente forma:

$$K_D = B_0 e^{-\frac{E^0}{R_g T}} (C_{Af} - (C_{Af})_0)^m R_0^n \quad (3.43)$$

El problema entonces queda reducido al hecho de saber cual es el valor de $(C_{Af})_0$, es decir, el valor de concentración que hace, a temperatura y tamaño de partícula constante, K_D igual a cero. Para ello lo que hemos hecho ha sido ordenar todas las experiencias, excepto aquellas que no respondían al modelo ensayado y las de las series Cax60 y Dax70 por lo visto en anteriores Apartados, en grupos que tenían en común la misma temperatura, tamaño de

partícula y, por supuesto, velocidad de agitación. Dentro de cada-una de estas series los ensayos se diferencian en su valor de concentración.

A continuación y dentro de cada serie, se procedió al ajuste por el método de los mínimos cuadrados de los pares de valores (C_{Af}, K_D) a una línea recta, encontrándose entonces el valor de C_{Af} que hace K_D igual a cero, es decir $(C_{Af})_0$, de una forma analítica, utilizando la ecuación resultante del ajuste aludido. Los valores encontrados se muestran para cada grupo o serie de experiencias en la tabla 3.41. Como se puede advertir hay efectivamente una cierta confluencia en estos valores que confirma además, que el referido valor de concentración, $(C_{Af})_0$, se encuentra entre las concentraciones 4 y 5 molar de ácido atacante, concretamente, nosotros utilizaremos el valor medio de todos los reseñados en la tabla 3.41, es decir, 4,601 molar.

Es importante hacer notar que este valor se ha calculado de una forma analítica a partir, a su vez, de datos de K_D suministrados por una expresión matemática de un modelo cinético y además como valor medio de otros valores. Por estas razones, este valor, 4,601, no tiene porque coincidir exactamente con el que se podría encontrar experimentalmente. Esta diferencia, no obstante, no nos debe preocupar, porque en definitiva de lo que se trata es de encontrar una expresión lógica, pero al mismo tiempo válida, para K_D en función de todas las variables.

Una vez conocido este valor, hemos de repetir el ajuste de los pares de valores $(\ln (B_o)_2, \ln (C_{Af} - (C_{Af})_0))$ a una línea recta, si deseamos encontrar el valor del exponente a que estará elevado el incremento $(C_{Af} - (C_{Af})_0)$, o lo que es lo mismo, $(C_{Af} - 4,601)$. Este nuevo ajuste responderá evidentemente a una ecuación equivalente a la (3.42) y cuya expresión será

Tabla 3.41

Valores de concentración que hacen K_D igual a cero para --
distintas series de experiencias.

Series de experiencias	Valor de concentración	Series de experiencias	Valor de concentración
Aa270	4,156	Ca370	5,003
Aa280		Ca380	
Aa360	4,789	Ca470	4,479
Aa370		Ca480	
Aa380		Da460	4,645
Aa460	4,707	Da480	
Aa470		Da560	4,698
Aa480		Da580	
Aa560	4,788		
Aa570			
Aa580			
Ca270	4,145		
Ca280			

$$\ln (B_0)_2 = \ln B_0 + m \ln (C_{Af}^{-4,601}) \quad (3.44)$$

Considerando entonces los tres pares de valores (2,896, $\ln (6^{-4,601})$), (3,660, $\ln (7^{-4,601})$) y (4,015, $\ln (8^{-4,601})$) y su ajuste a una línea recta por el método repetidamente aludido de los mínimos cuadrados, se llega a los siguientes resultados:

Ordenada en el origen = $\ln B_0 = 2,4897$

Pendiente = $m = 1,274$

Coefficiente de correlación = 0,9929

y por lo tanto $B_0 = 12,057$. La representación gráfica de los tres pares de valores anteriores se encuentra en la figura 3.76.

Se puede constatar, como consecuencia de los nuevos cálculos considerando el valor de $(C_{Af})_0$, que el exponente de la concentración ya se encuentra muy próximo a lo que el modelo cinético presupone en un principio, es decir, la unidad y el valor que se obtiene de 1,274 es un valor que pensamos es muy aceptable considerando que lo que se está obteniendo es una ecuación representativa de una reacción que aunque no es totalmente empírica se la puede catalogar como semiempírica, pues en ella confluyen aspectos tanto teóricos como eminentemente prácticos.

3.4.4. Ecuación representativa del ataque del cinabrio por el ácido bromhídrico.

De todo lo visto hasta el momento y en concreto de la dependencia de K_D con las variables temperatura, concentración y tamaño de partícula, podemos poner que el valor de esta constante se puede obtener mediante la siguiente expresión:

$$K_D = 12,06 e^{(-3.211/T)} (C_{Af} - 4,60)^{1,274} R_0^{-0,614} \quad (3.45)$$

en donde T, temperatura, estará expresada en grados Kelvin, C_{Af} , - concentración de ácido, en moles por litro de solución, R_0 , radio i

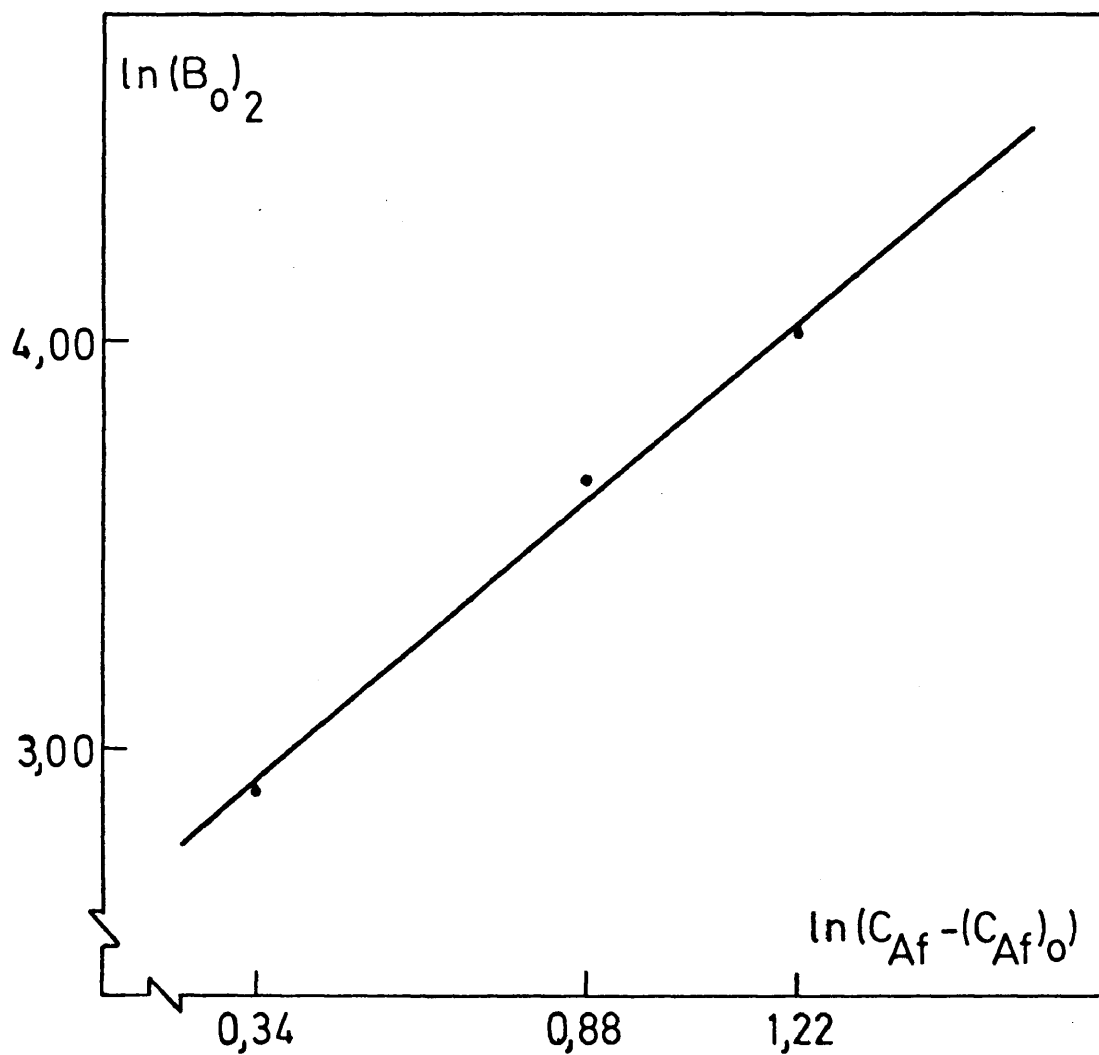


Figura 3.76.- Variación de $(\ln(B_o)_2)$ con $(\ln(C_{Af} - (C_{Af})_o))$.

inicial medio de las partículas, en decímetros y evidentemente K_D - en unidades inversas de tiempo, es decir, minutos inversos, tal como se deduce de la ecuación (3.34) si en ella t , tiempo de reacción, se expresa en minutos como efectivamente ocurre.

Así pues, la ecuación semiempírica que nos representará la cinética de nuestro sistema en las condiciones expuestas, es decir, régimen de agitación de 1200 rpm., para tamaños de partícula de sólido, supuesto esférico, comprendidos entre unos radios medios extremos de 55 y 175 micras, para temperaturas comprendidas entre 20 y 50 °C y para concentraciones desde 6 hasta 8 molar, será la siguiente teniendo en cuenta la ecuación (3.34)

$$1 - (1 - x)^{1/2} = 12,06 e^{(-3.211/T)} (C_{Af} - 4,60)^{1,274} R_o^{-0,614} t \quad (3.46)$$

con la única excepción, por los motivos reseñados y discutidos en su momento, de las experiencias realizadas con un ácido 6 molar y a 20 ó 30 °C.

Mediante la ecuación (3.46) será posible, conociéndose las condiciones en que se realiza la lixiviación del cinabrio, calcular el tiempo necesario para conseguir el ataque total del sólido, así como el tiempo necesario para alcanzar cualquier grado de conversión. El tiempo que tarda en desaparecer en su totalidad el sólido se puede calcular también hallando la inversa de K_D , como se deduce fácilmente de la ecuación (3.46).

3.4.5. Comparación entre los resultados experimentales y los calculados mediante la ecuación (3.46).

Con el fin de comprobar si la ecuación (3.46) se ajustaba a los resultados experimentales, se calculó en primer lugar, el valor de K_D para todas las experiencias que cumplieran el modelo ciné-

tico elegido, haciendo uso de la ecuación (3.45) y en segundo lugar, el valor de la conversión para cada tiempo de reacción y cada experiencia de laboratorio, haciendo uso del valor de K_D calculado mediante la ecuación siguiente:

$$x_{\text{calc}} = 1 - (1 - t K_D \text{ calc})^2 \quad (3.47)$$

obtenida a partir de la ecuación (3.34) despejando sencillamente la conversión x .

Como consecuencia de estos cálculos se encontraron en primer lugar, los valores de (K_D calculados) que se muestran, junto a los de (K_D experimental) para cada ensayo, en la tabla 3.42.

En esta tabla no se incluyen los valores de K_D a 20 y 30 °C cuando la concentración es 6 molar, excepto para la experiencia Aa360 que sí se ajusta al modelo cinético elegido. Además, se observa de la misma forma que como era de esperar, las experiencias Ca460 y Ca560 tienen valores calculados de K_D que difieren, si no de una forma espectacular si de una forma apreciable, de los valores experimentales de esta constante, pues como tuvimos ocasión de advertir en su momento, los valores de la constante cinética de estos ensayos eran, con respecto a los demás, anormales. Algo parecido y por la misma razón, ocurre con el valor de (K_D calculado) para la experiencia Da270, aunque, en este caso, la desviación con respecto a lo obtenido experimentalmente es mucho mayor.


Para el resto de las experiencias se puede comprobar que la relación $(K_D \text{ calc} - K_D \text{ exper}) / (K_D \text{ exper})$, nunca es superior a $\pm 0,2$ y en la mayoría de los casos nunca es mayor que $\pm 0,1$, lo que nos da una idea de el buen ajuste que se ha podido lograr.

En segundo lugar y a partir de los valores calculados de K_D , se ha encontrado para cada ensayo y tiempo de reacción el va--

Tabla 3.42

Valores experimental y calculado de K_D .

Experiencia	$K_D \text{ exp}$ · 10^6	$K_D \text{ cal}$ · 10^6	Experiencia	$K_D \text{ exp}$ · 10^6	$K_D \text{ ca}$ · 10^6
Aa260	-----	-----	Ca460	32173	4211
Aa270	74098	64548	Ca470	79216	8372
Aa280	100156	100616	Ca480	110639	13051
Aa360	54579	46603	Ca560	87827	5784
Aa370	93191	92640	Ca570	142752	11499
Aa380	141908	144404	Ca580	154539	17924
Aa460	81651	65358	Da260	-----	-----
Aa470	112974	129924	Da270	17240	3171
Aa480	194886	202522	Da280	44571	4943
Aa560	113694	89764	Da360	-----	-----
Aa570	180379	178438	Da370	41037	4551
Aa580	289623	278145	Da380	77768	7094
Ca260	-----	-----	Da460	36063	3211
Ca270	45217	41597	Da470	68762	6383
Ca280	61055	64840	Da480	89299	9950
Ca360	-----	-----	Da560	50847	4410
Ca370	63948	59700	Da570	84708	8766
Ca380	95965	93058	Da580	128962	13665



lor de conversión. Estos resultados se exponen en las tablas 3.43-a 3.56 y han sido calculados a partir de la expresión (3.47). A -- continuación todos los pares de valores conversión experimental--- conversión calculada, se han llevado a una representación que se -- encuentra en la figura 3.77. En ella se representó en abcisas, el- valor de conversión experimental encontrada en el laboratorio y en ordenadas, el valor de conversión calculada a partir de la ecua--- ción (3.47). La situación óptima, quedaría marcada en esta repre-- sentación por un ajuste perfecto de todos los puntos a una línea - recta de pendiente unidad. Pero como es lógico suponer, este ajus- te es muy difícil de conseguir y los puntos, como ocurre en nues-- tro caso, se distribuyen alrededor de esta línea ideal y, evidente- mente en algunos casos, sobre ella, como se puede observar en la - figura 3.77.

3.5. Discusión de los resultados obtenidos a 2400 rpm.

Los resultados obtenidos con nuestra experimentación a --- 2400 rpm. se van a discutir en los párrafos siguientes de una for- ma similar a como se ha hecho en la discusión de los encontrados a 1200 rpm., es decir, se realizará primeramente un estudio cualita- tivo detallado de la influencia de las variables concentración, -- temperatura y tamaño del sólido sobre la velocidad de reacción, pa- ra a continuación tratar de cuantificar estos resultados con el -- cálculo, mediante el modelo matemático adecuado, de las magnitudes cinéticas que acompañan y definen la evolución del ataque del cina- brio con el tiempo de reacción. Por último, se realizará una discu- sión comparada de los valores experimentales y los calculados me-- diante las expresiones deducidas.

3.5.1. Influencia de las distintas variables en la velocidad de -- reacción.

Tabla 3.43

Valores de conversión experimental y calculada para cada -
tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	Conversión . 10^3			
	Aa270		Aa280	
	Experimental	Calculada	Experimental	Calculada
1	117	125	115	191
2	204	242	230	362
3	278	350	383	513
4	377	450	548	643
5	482	541	683	753
6	582	625	798	843
7	670	700	910	913
8	755	766		
9	865	824		
10	906	874		
11	974	916		

Tabla 3.44

Valores de conversión experimental y calculada para cada -
tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	Conversión . 10^3			
	Aa360		Aa370	
	Experimental	Calculada	Experimental	Calculada
1	131	91	158	177
3	300	260	459	479
5	474	412	689	712
7	615	546	882	876
10	787	715		
13	923	845		

Tabla 3.45

Valores de conversión experimental y calculada para cada -
tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	Conversión . 10^3			
	Aa380		Aa460	
	Experimental	Calculada	Experimental	Calculada
1	237	268	157	126
2	452	494	300	244
3	626	679	430	354
4	792	822	547	455
5	920	923		
6			740	631
8			880	772
10			966	880
11			990	921

Tabla 3.46

Valores de conversión experimental y calculada para cada -
tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	Conversión . 10^3			
	Aa470		Aa480	
	Experimental	Calculada	Experimental	Calculada
1	153	243	382	364
2	353	452	660	646
3	533	628	821	846
4	706	769	968	964
5	808	877	999	---
6	879	951		
7	943	992		
8	989	---		

Tabla 3.47

Valores de conversión experimental y calculada para cada -
tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	Conversión . 10^3			
	Aa560		Aa570	
	Experimental	Calculada	Experimental	Calculada
1	232	171	236	325
2	413	327		
3	571	466	733	784
4	698	589	897	918
5	816	696	990	988
7	960	862		
8	993	921		

Tabla 3.48

Valores de conversión experimental y calculada para cada -
tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	Conversión . 10^3			
	Aa580		Ca270	
	Experimental	Calculada	Experimental	Calculada
1	482	479	111	81
2	822	803		
3	984	973	254	234
5			379	373
7			525	498
9			641	609
11			735	706
14			854	826
17			930	914
20			997	972



Tabla 3.49

Valores de conversión experimental y calculada para cada -
tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	Conversión . 10^3			
	Ca280		Ca370	
	Experimental	Calculada	Experimental	Calculada
1	86	125	100	116
3	289	351	272	326
5	486	543	474	508
7	617	702	640	661
9	776	827	798	786
11	877	918	915	882
13	966	975		
16	997	---		

Tabla 3.50

Valores de conversión experimental y calculada para cada -
tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	Conversión . 10^3			
	Ca380		Ca470	
	Experimental	Calculada	Experimental	Calculada
1	132	177	62	160
2			176	307
3	367	480	298	439
4			420	558
5	667	714	568	662
6			677	752
7	879	878		
8	940	935	830	891
11			944	994



Tabla 3.51

Valores de conversión experimental y calculada para cada -
tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	Conversión . 10^3			
	Ca480		Ca570	
	Experimental	Calculada	Experimental	Calculada
1	176	244	253	217
2	386	454	462	407
3	554	630	634	571
4			779	708
5	786	879	888	819
6,6			999	942
7	948	993		



Tabla 3.52

Valores de conversión experimental y calculada para cada tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	Conversión . 10^3			
	Ca580		Da280	
	Experimental	Calculada	Experimental	Calculada
1	221	326	98	96
2	498	588	143	188
3	701	786		
4	849	920	307	356
5	939	989		
6			453	505
9			641	692
12			778	835
15			906	933
18			964	988
22			998	---



Tabla 3.53

Valores de conversión experimental y calculada para cada tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	Conversión . 10^3			
	Da370		Da380	
	Experimental	Calculada	Experimental	Calculada
1	96	89	111	137
2	178	174	202	264
3	247	254	293	380
4			390	487
5	413	403		
6			594	670
8	591	596	798	813
10			962	916
11	718	751		
15	860	899		
19	955	982		
22	992	---		



Tabla 3.54

Valores de conversión experimental y calculada para cada tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	Conversión . 10^3			
	Da460		Da470	
	Experimental	Calculada	Experimental	Calculada
1	71	63	74	124
2	206	124	151	239
3			266	346
4			371	445
5			483	536
6	388	348	560	619
7			678	694
8			762	761
9	546	494	834	819
10			895	869
12	681	622	949	945
16	824	764		
20	925	872		
24	983	947		
27	999	982		



Tabla 3.55

Valores de conversión experimental y calculada para cada tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	Conversión . 10^3			
	Da480		Da560	
	Experimental	Calculada	Experimental	Calculada
1			156	86
2	379	358		
3	492	508	303	247
4	607	638		
5	715	747	466	392
6	801	838		
7			603	522
8	921	958		
9			712	636
10	992	999		
11			807	735
13			876	818
15			936	885
17			984	937
18			999	957



Tabla 3.56

Valores de conversión experimental y calculada para cada -
tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	Conversión . 10^3			
	Da570		Da580	
	Experimental	Calculada	Experimental	Calculada
1	140	168	203	255
2			399	472
3	355	457	601	652
4			740	794
5	603	685	867	900
7	792	851	988	998
9	928	955		
11	996	999		

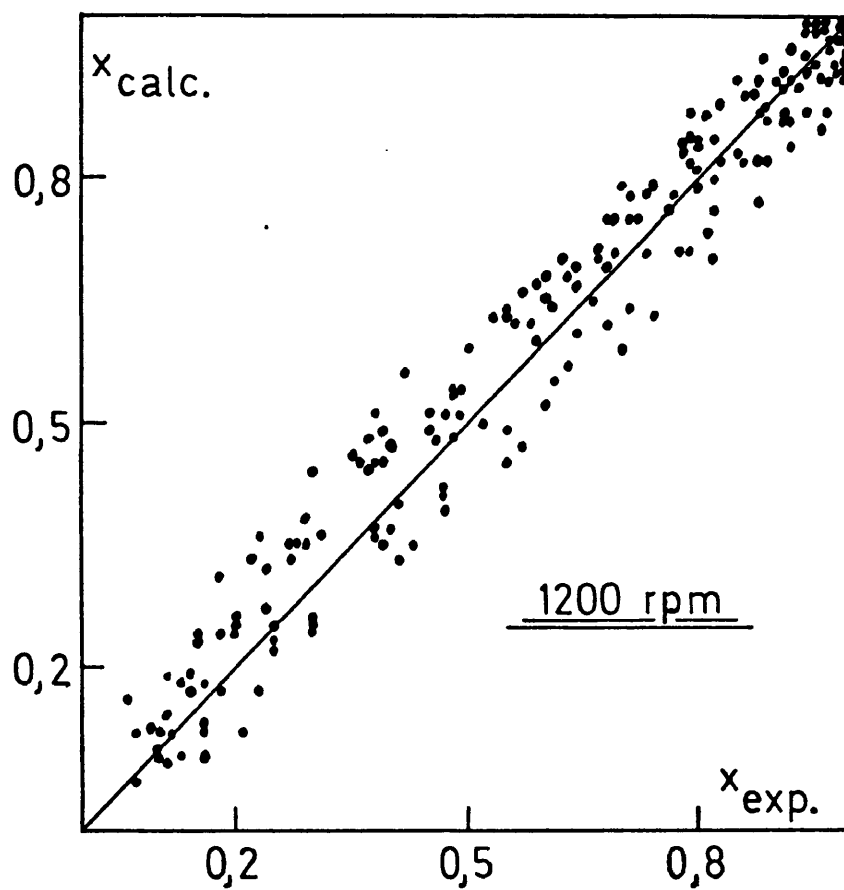


Figura 3.77.- Valores experimentales y calculados de conversión a 1200 rpm.



3.5.1.a. Influencia de la concentración.

Se estudia haciendo uso de los valores que se encuentran en las tablas 3.16 a 3.24, en donde se indica la variación de la conversión con el tiempo de reacción. La representación gráfica de estos valores se encuentra en las figuras 3.25 a 3.33. En cada figura se presenta para la misma temperatura, tamaño de partícula y por supuesto velocidad de agitación, la variación de la conversión con el tiempo de reacción en función de la concentración de ácido-bromhídrico empleada en cada caso.

De la observación comparada de estas figuras, queda perfectamente claro que la velocidad de reacción aumenta conforme lo hace la concentración. Ahora bien, es un hecho que se produce en todos los casos, es decir, a cualquier temperatura y para cualquier tamaño de partícula, que un aumento en la concentración desde 6 a 7 molar provoca una variación muy apreciable en el rendimiento del ataque. Sin embargo, una variación de la concentración entre 7 y 8 molar practicamente no influye en la velocidad de reacción, pues las líneas representadas para estas condiciones en cualquiera de las figuras 3.25 a 3.33, tienen una pendiente muy parecida. Este último fenómeno ocurre tanto a altas como a bajas temperaturas, cosa que no ocurría a 1200 rpm.

3.5.1.b. Influencia de la temperatura.

Haciendo uso también de las tablas 3.16 a 3.24, pero ordenando adecuadamente los resultados de las distintas experiencias en series que tengan en común la misma concentración y tamaño de sólido, se puede estudiar la influencia de la temperatura. Los valores así ordenados, se encuentran representados en las figuras -- 3.78 a 3.86, donde se muestra la variación de la conversión en función del tiempo de reacción para distintas temperaturas.

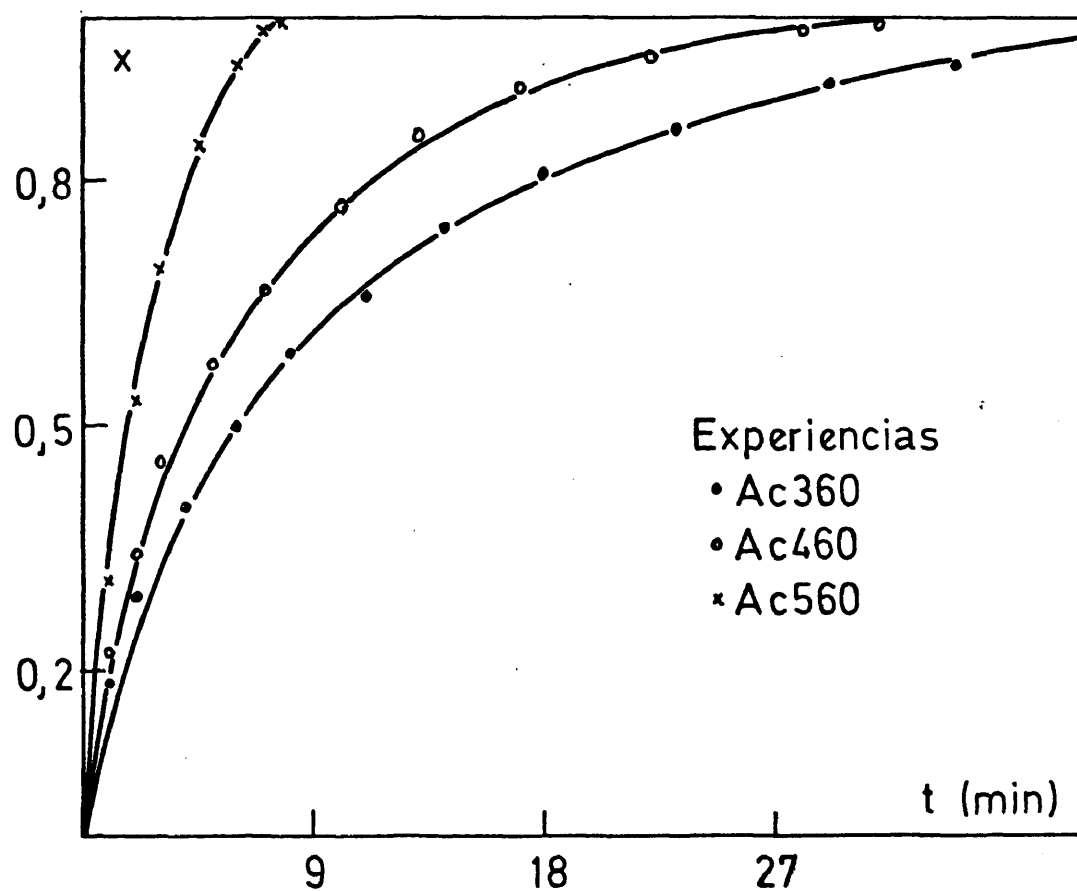


Figura 3.78.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción en función de la temperatura.

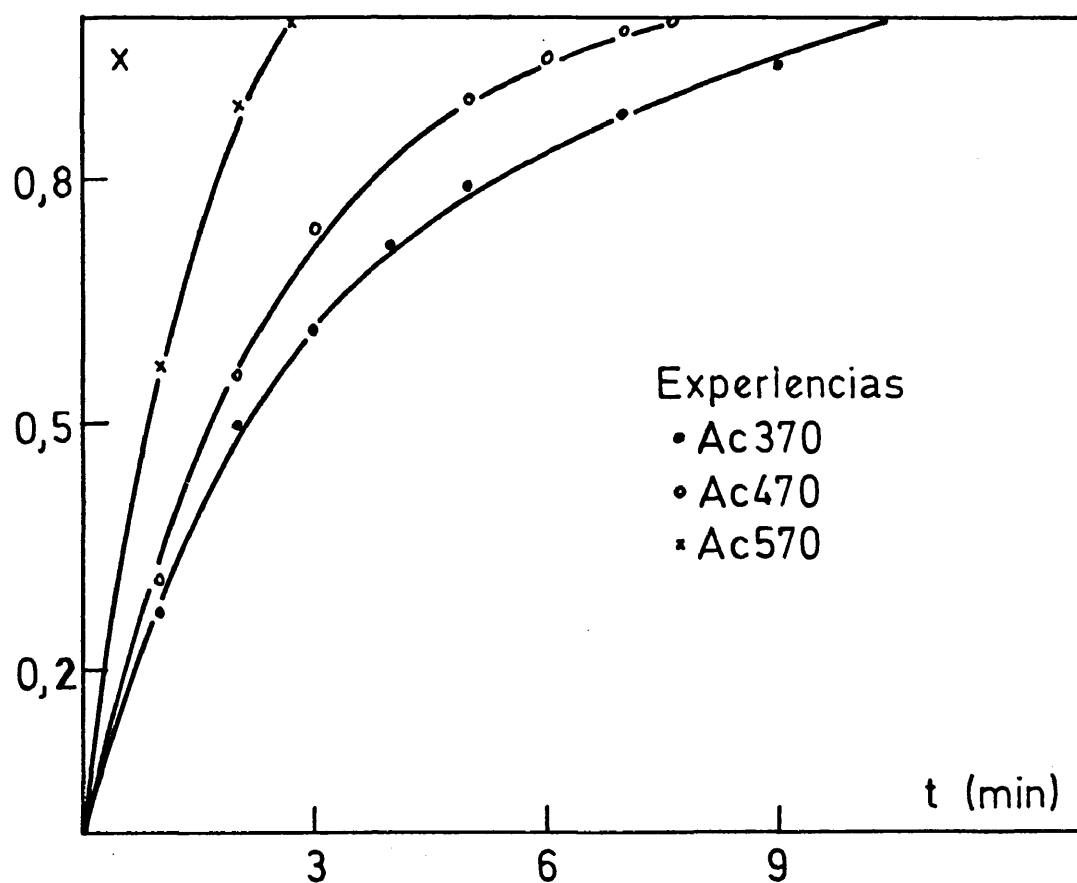


Figura 3.79.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción en función de la temperatura.

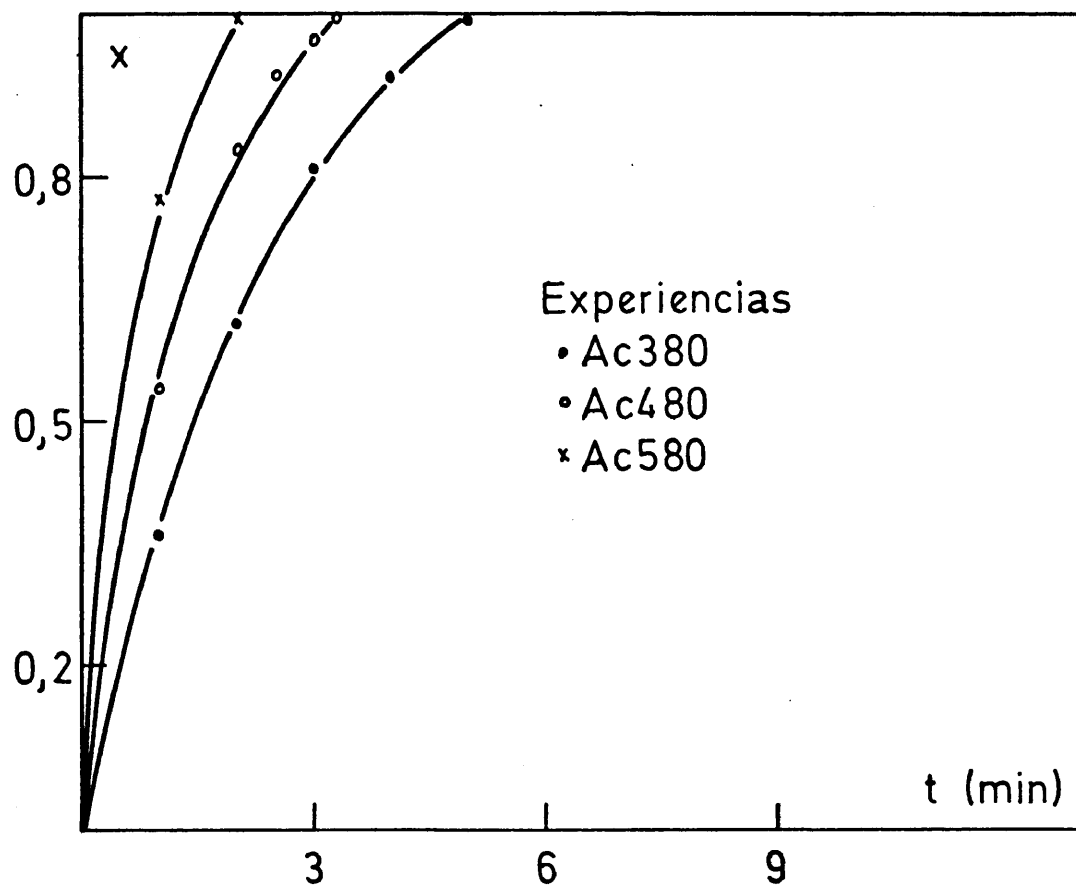


Figura 3.80.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción en función de la temperatura.

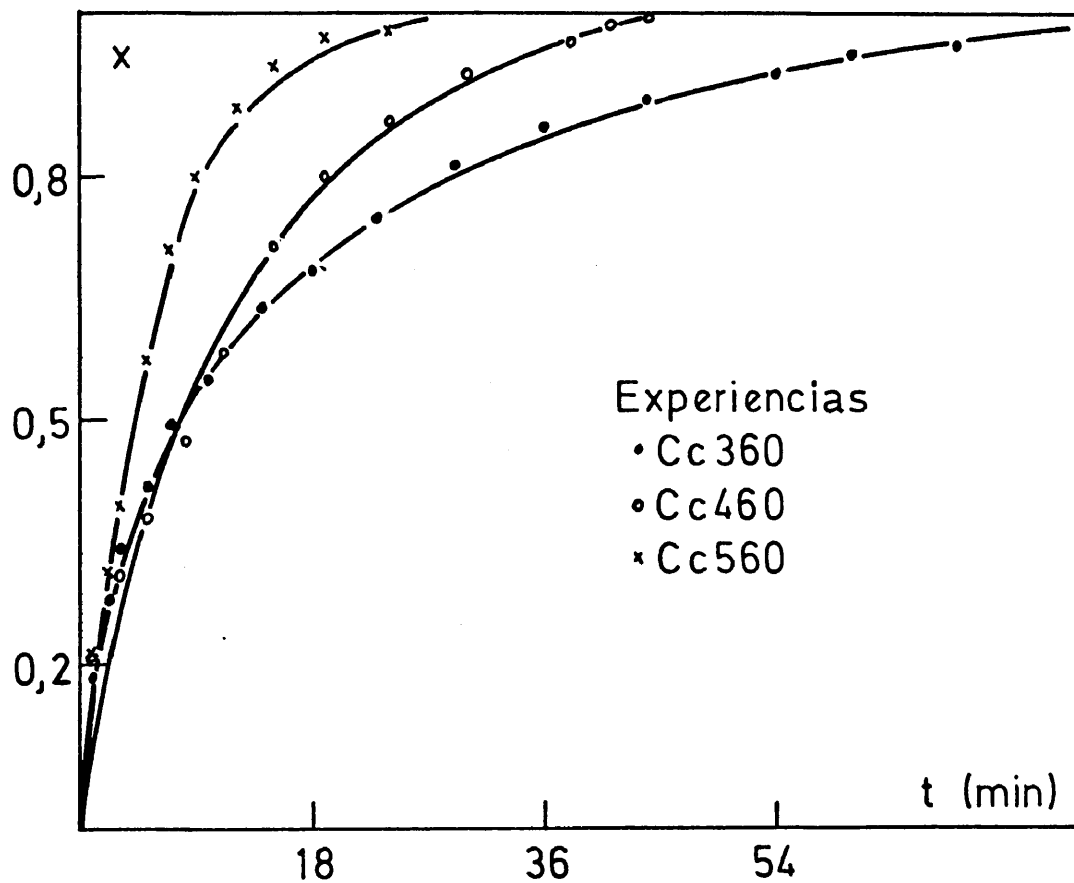


Figura 3.81.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción en función de la temperatura.

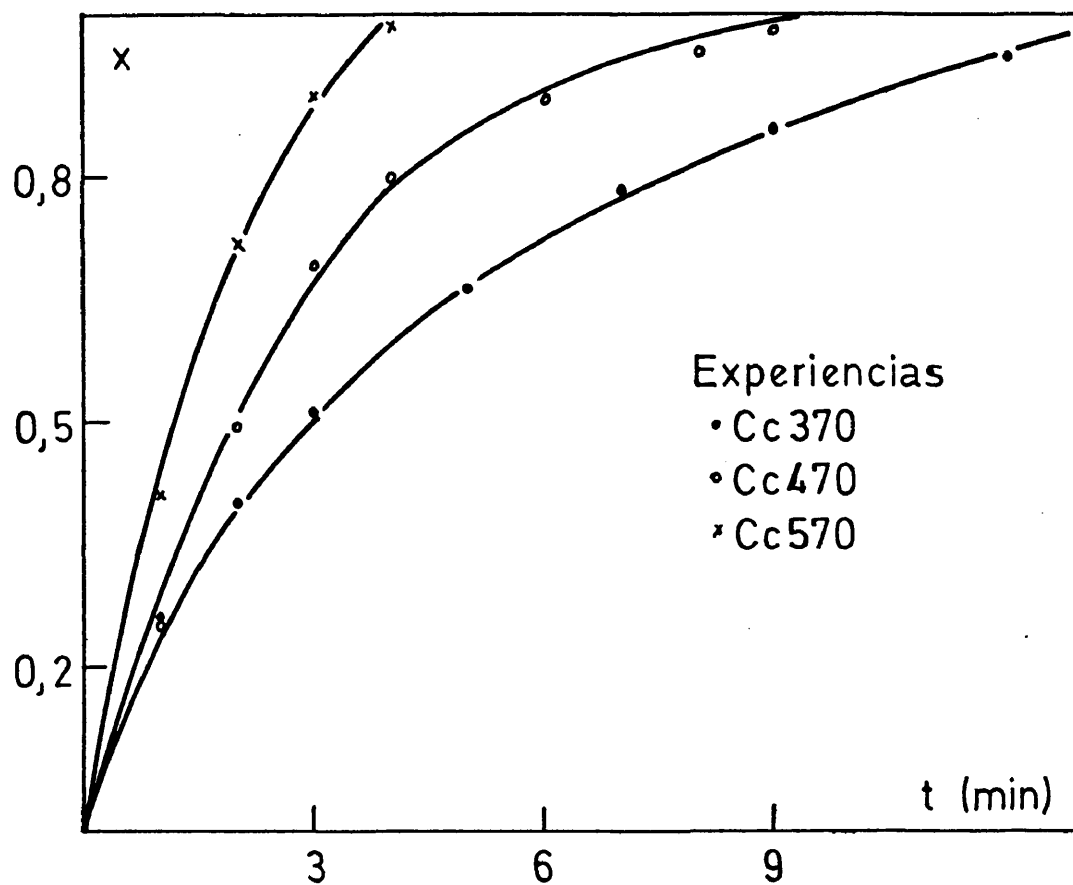


Figura 3.82.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción en función de la temperatura.

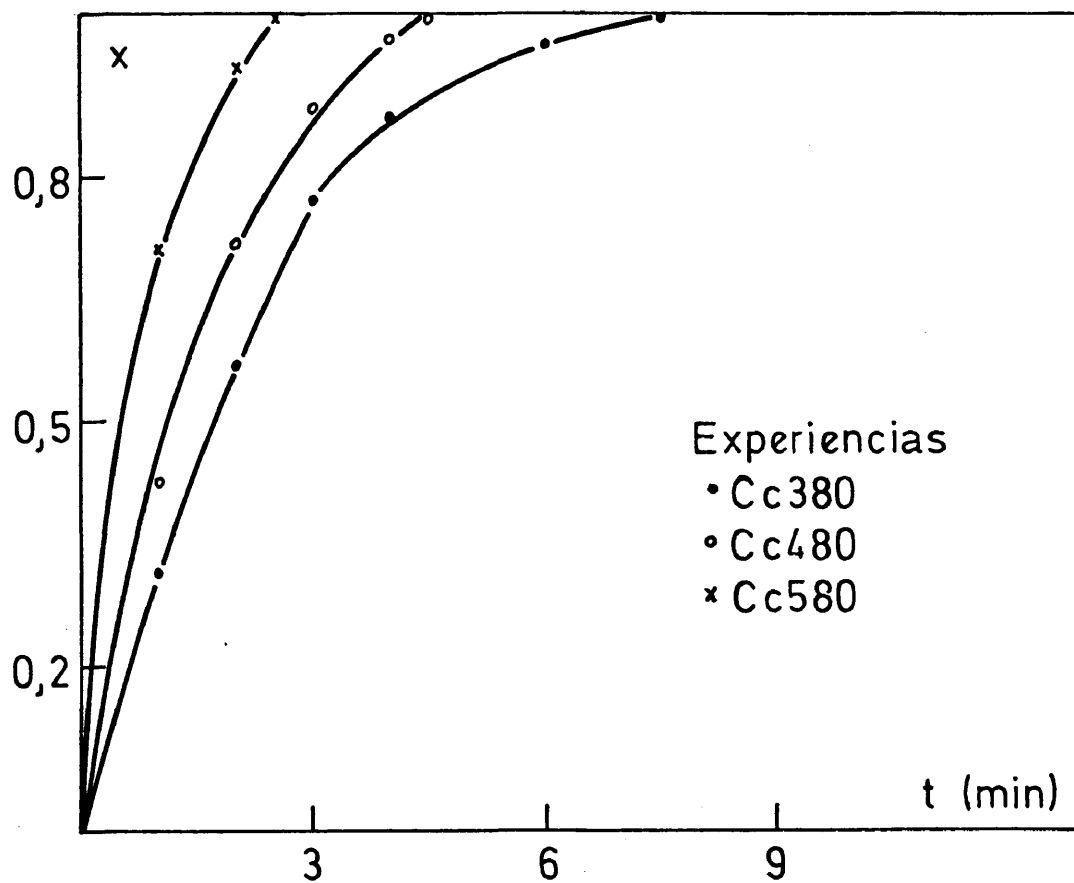


Figura 3.83.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción en función de la temperatura.

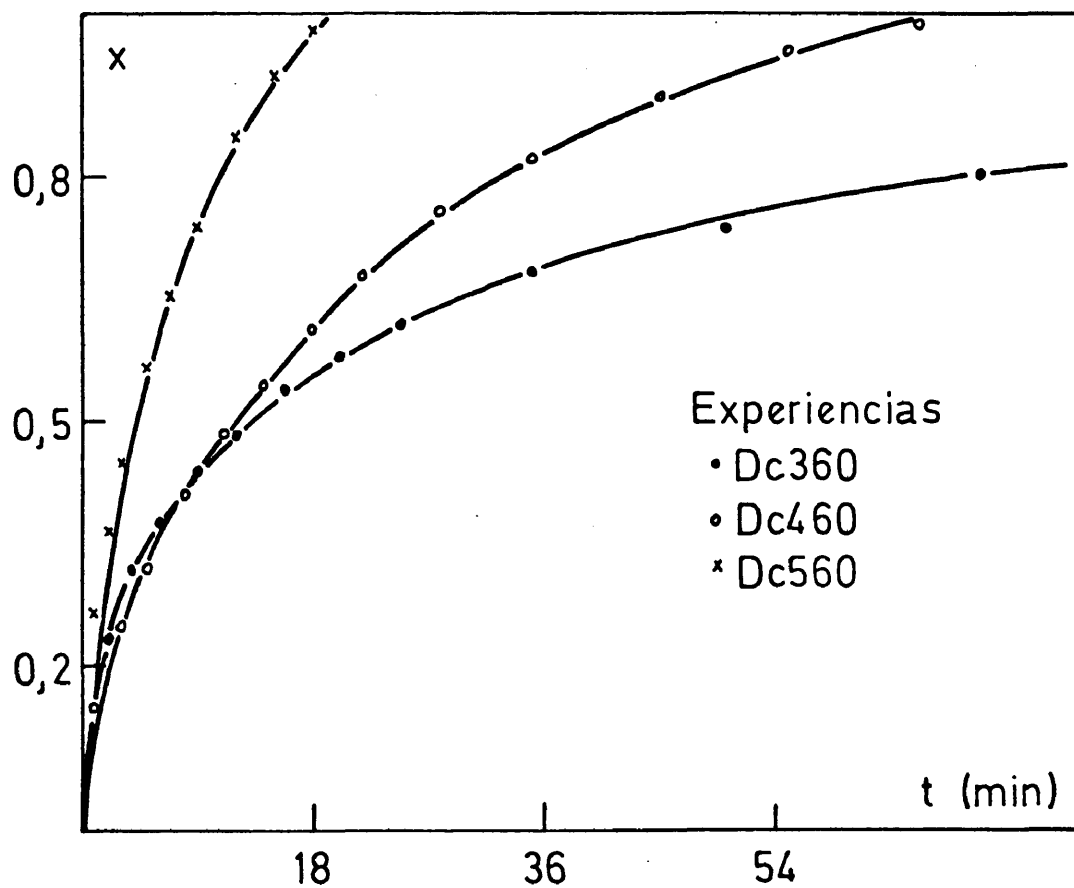


Figura 3.84.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción en función de la temperatura.

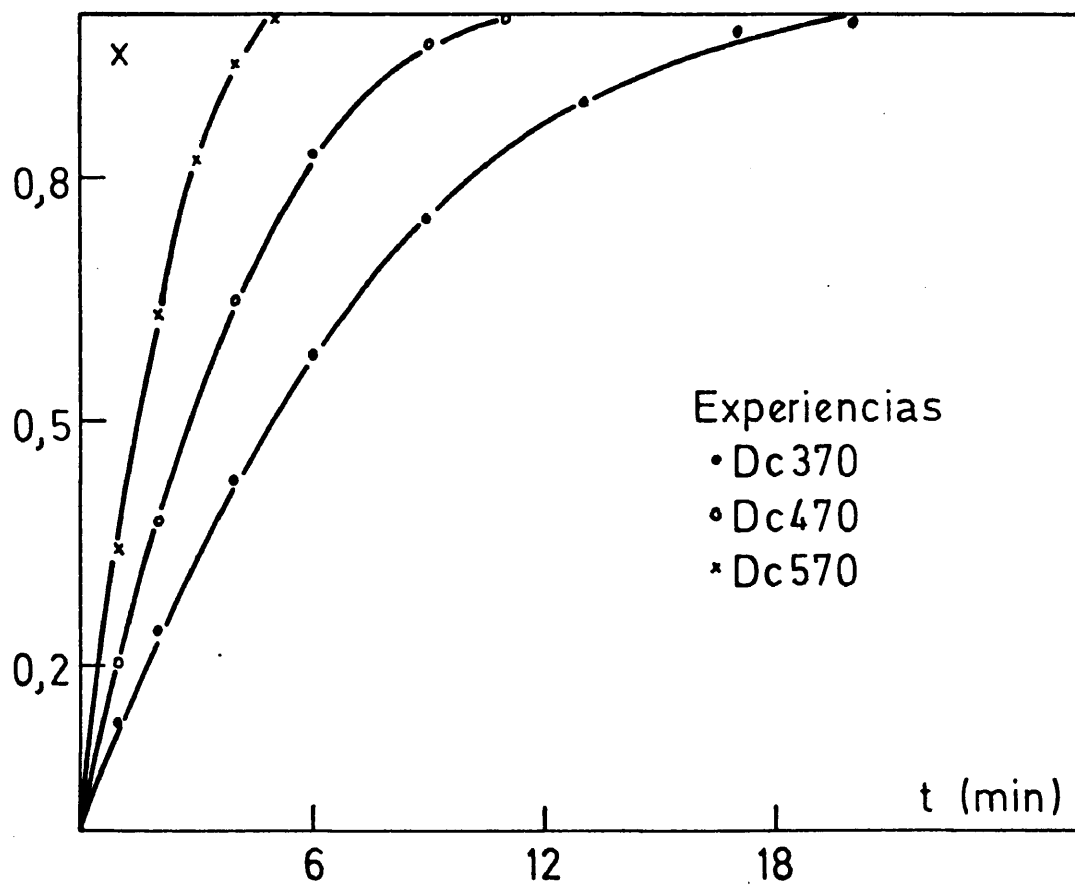


Figura 3.85.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción en función de la temperatura.

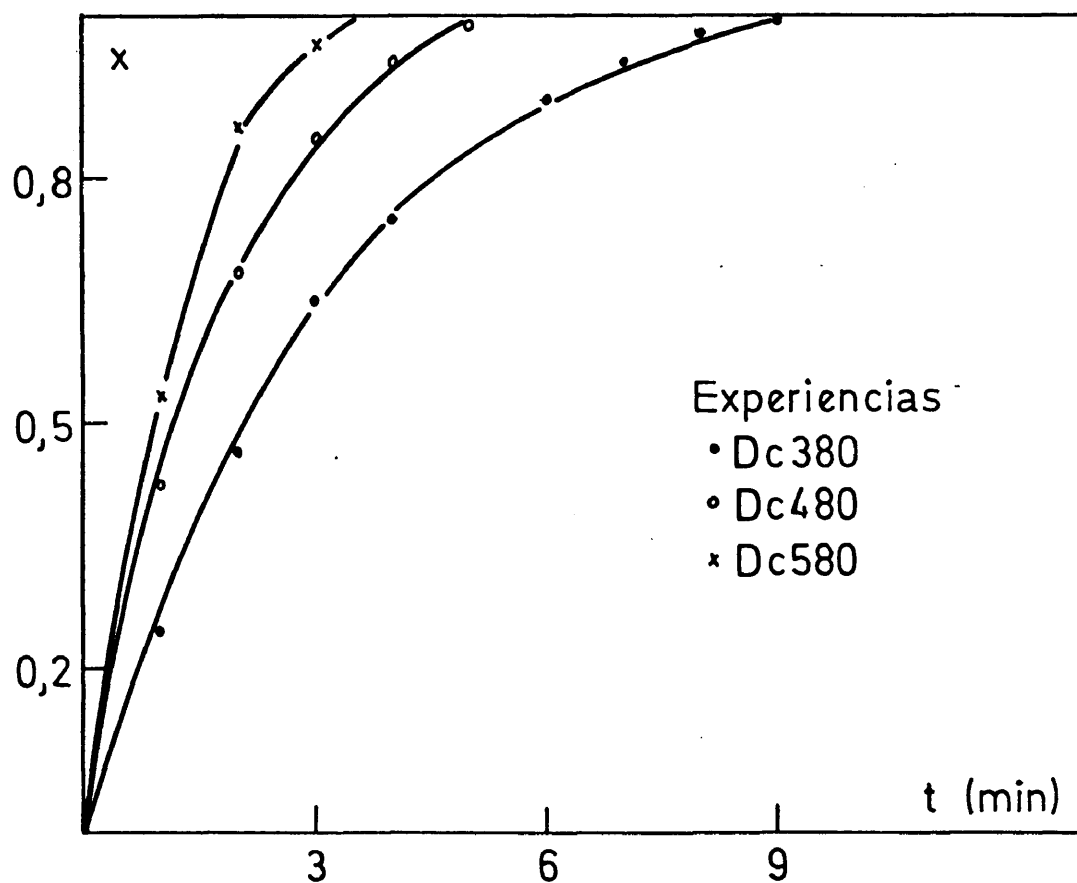


Figura 3.86.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción en función de la temperatura.



De la detenida observación de estas figuras y como una función de la concentración a que se realizaron los ensayos de una -- misma serie, se pudieron constatar algunos hechos dignos de men--- ción. Así, en primer lugar, se puede advertir que a concentración- 6 molar y para todos los tamaños de partícula, un aumento de la -- temperatura desde 30 a 40 °C provoca tan sólo un pequeño aumento - en la velocidad de reacción y sin embargo, un aumento de 40 a 50 - °C provoca un aumento mucho más apreciable en la velocidad de diso- lución del cinabrio.

En segundo lugar, a concentración 7 molar de ácido, cuando para cualquier tamaño de partícula aumenta la temperatura, la velo- cidad de reacción lo hace también pero de una forma regular y uni- forme, no constatándose los saltos bruscos que se advertían a con- centración menor.

Y en tercer lugar, cuando la concentración es 8 molar y -- también para todos los tamaños de partícula, se observa que una va- riación de la temperatura provoca también una variación en el mis- mo sentido de la velocidad de reacción, pero el incremento en esta al pasar de una temperatura a otra es poco apreciable.

3.5.1.c. Influencia del tamaño de partícula del sólido.

Esta influencia se ha verificado haciendo uso también de - los resultados de conversión para cada tiempo de reacción que se - encuentran resumidos en las tablas 3.16 a 3.24. Estos resultados - debidamente ordenados han dado lugar a las representaciones gráfi- cas que constituyen las figuras 3.87 a 3.95, en donde en cada una- de ellas se puede observar la variación de la conversión con el -- tiempo de reacción en función del tamaño del sólido cuando permane- cen constantes concentración de ácido y temperatura de reacción.

Al hacer la discusión, en función de lo que se puede cons-

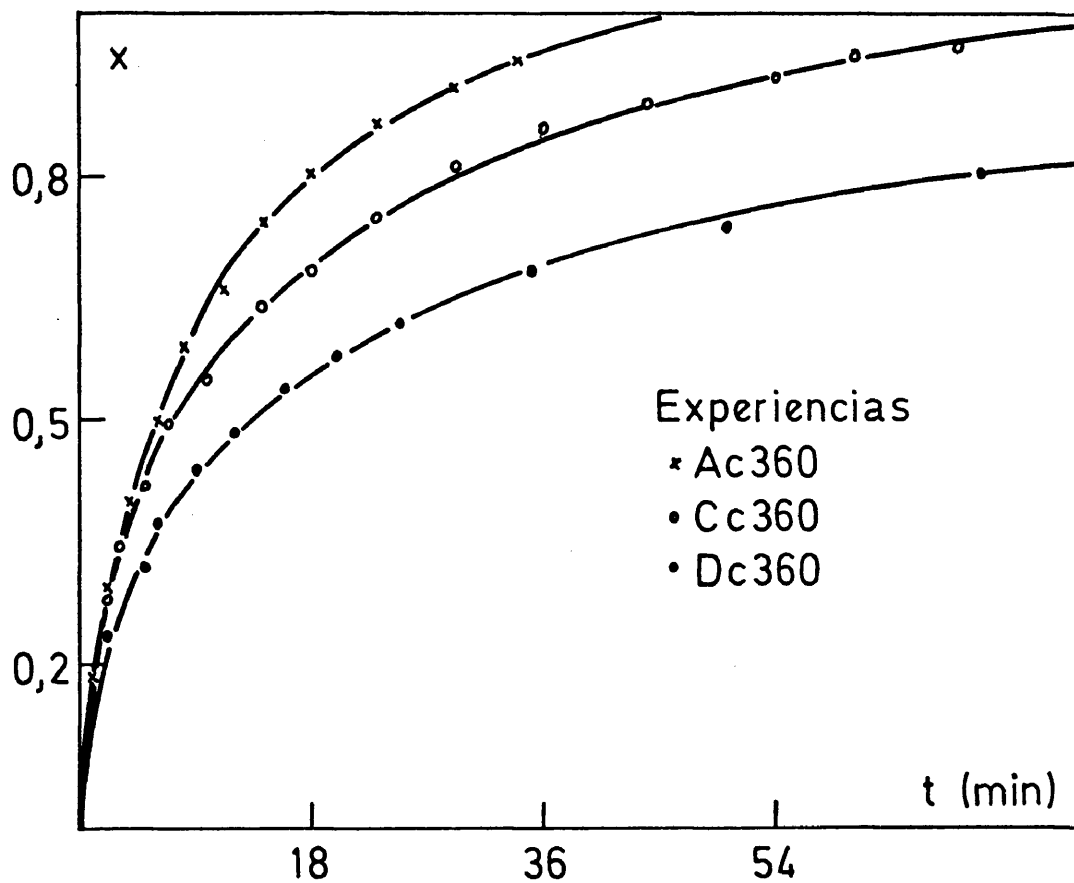


Figura 3.87.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción en función del tamaño de partícula del sólido.

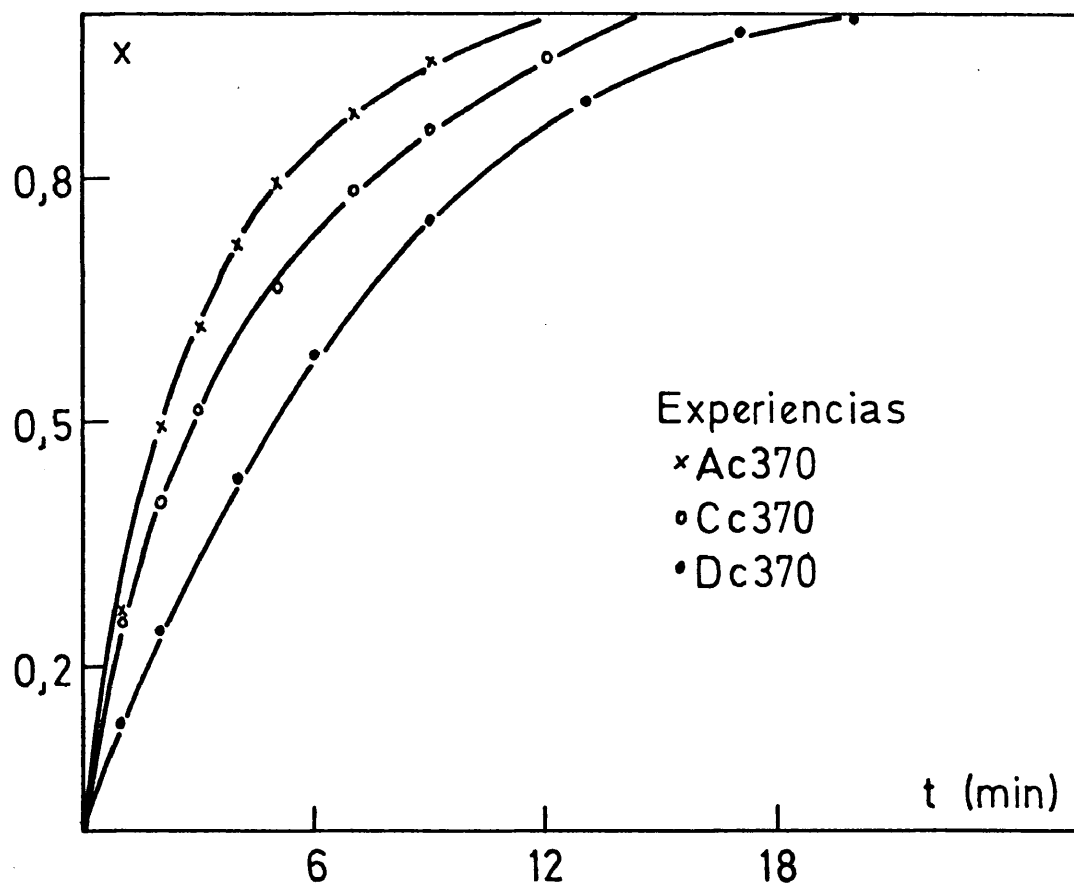


Figura 3.88.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción en función del tamaño de partícula del sólido.

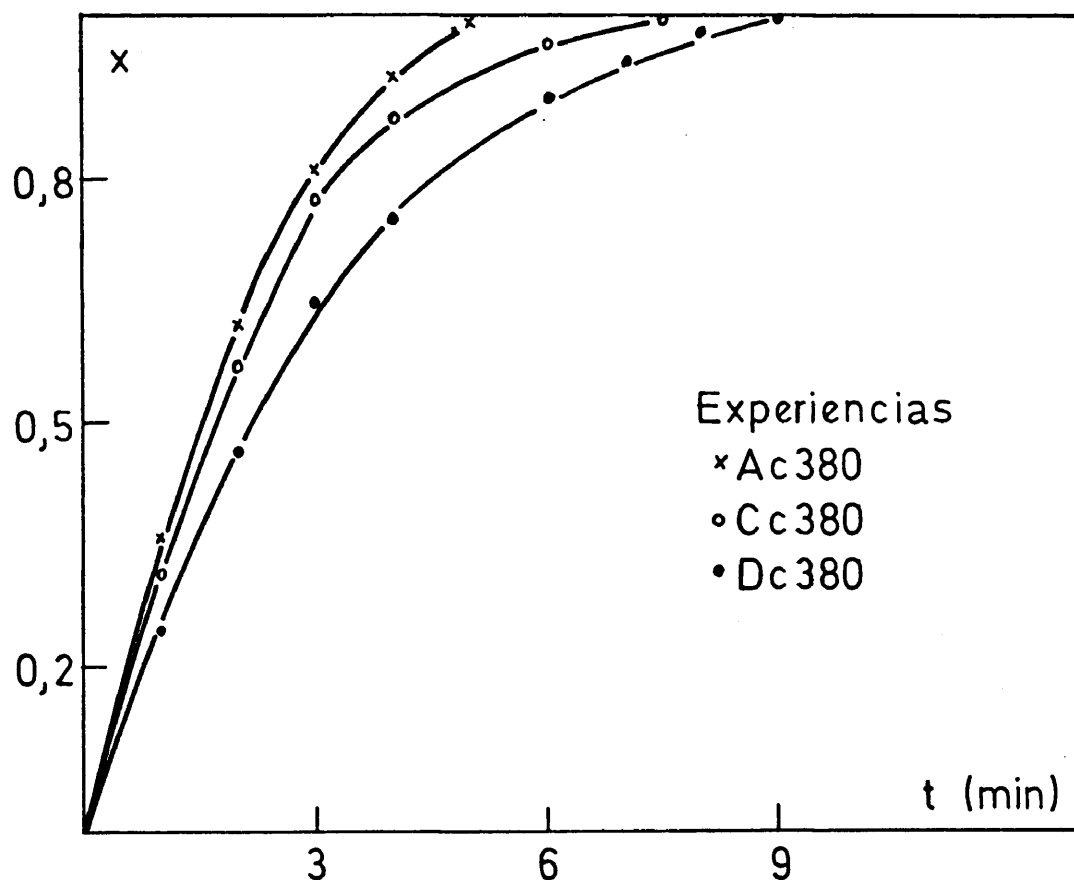


Figura 3.89.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción en función del tamaño de partícula del sólido.

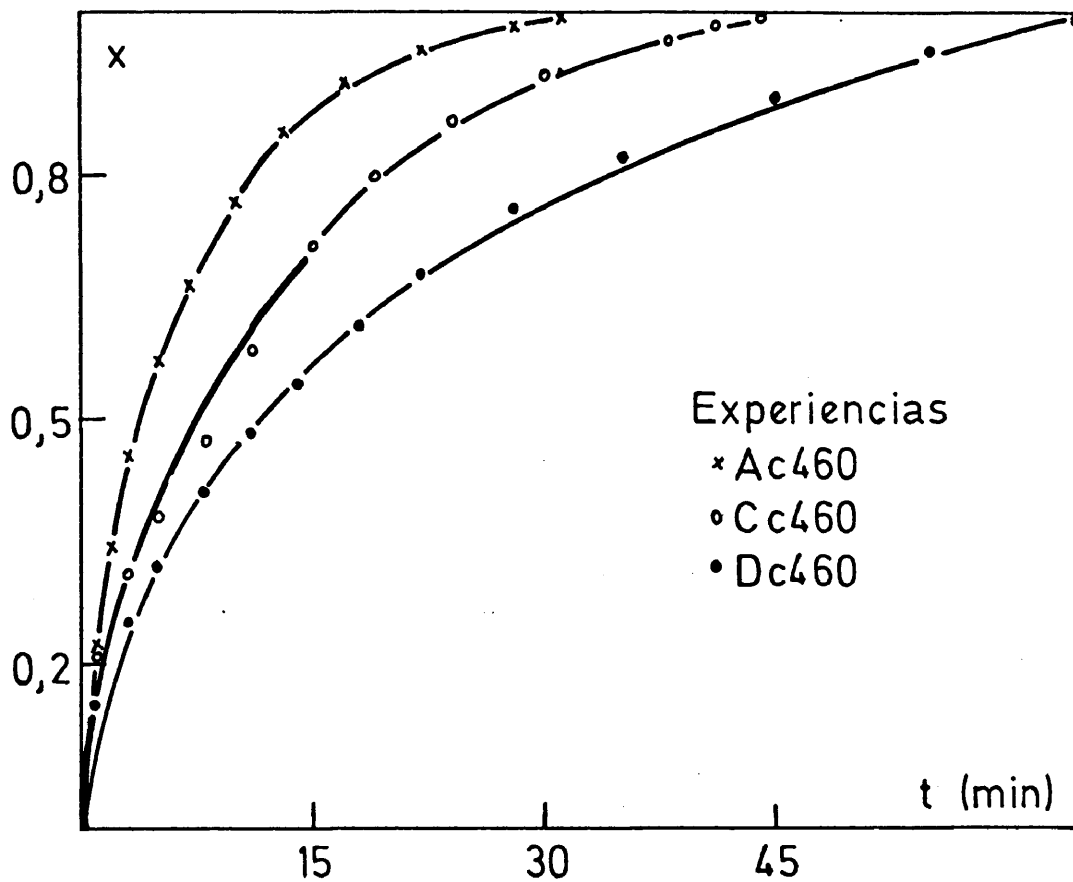


Figura 3.90.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción en función del tamaño de partícula del sólido.

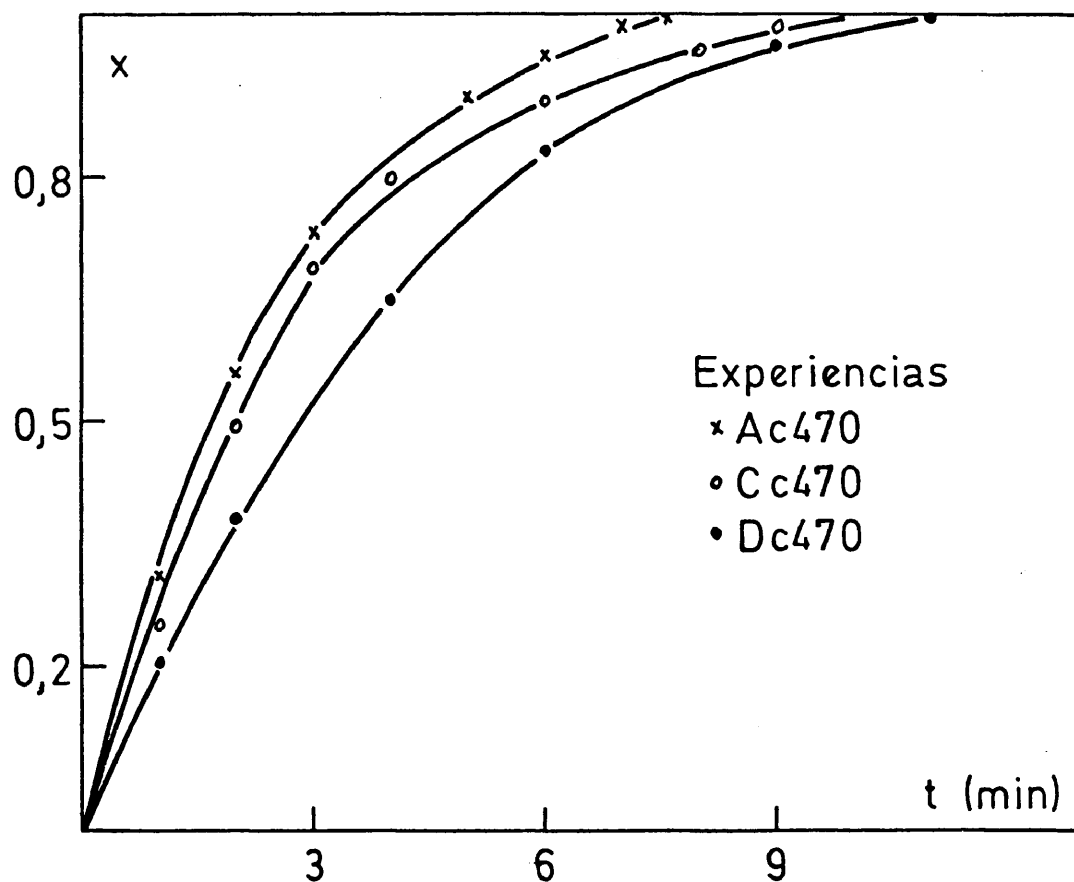


Figura 3.91.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción en función del tamaño de partícula del sólido.

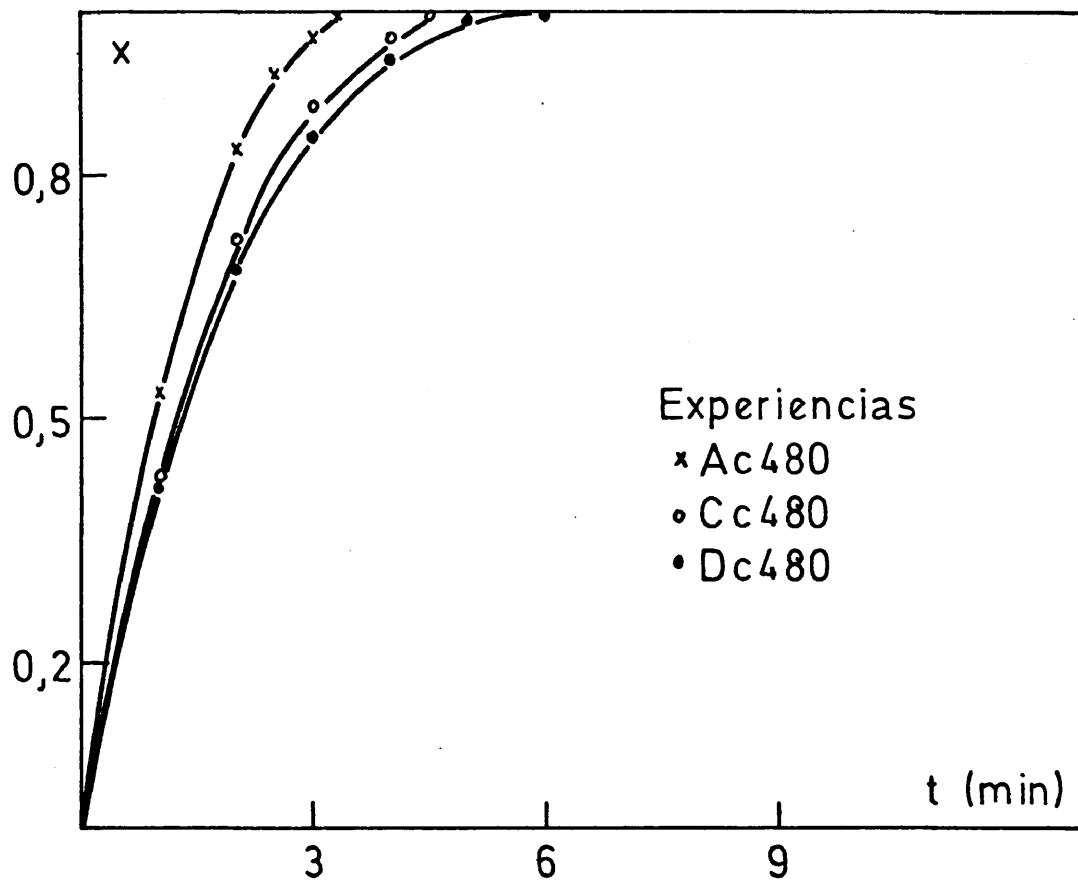


Figura 3.92.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción en función del tamaño de partícula del sólido.

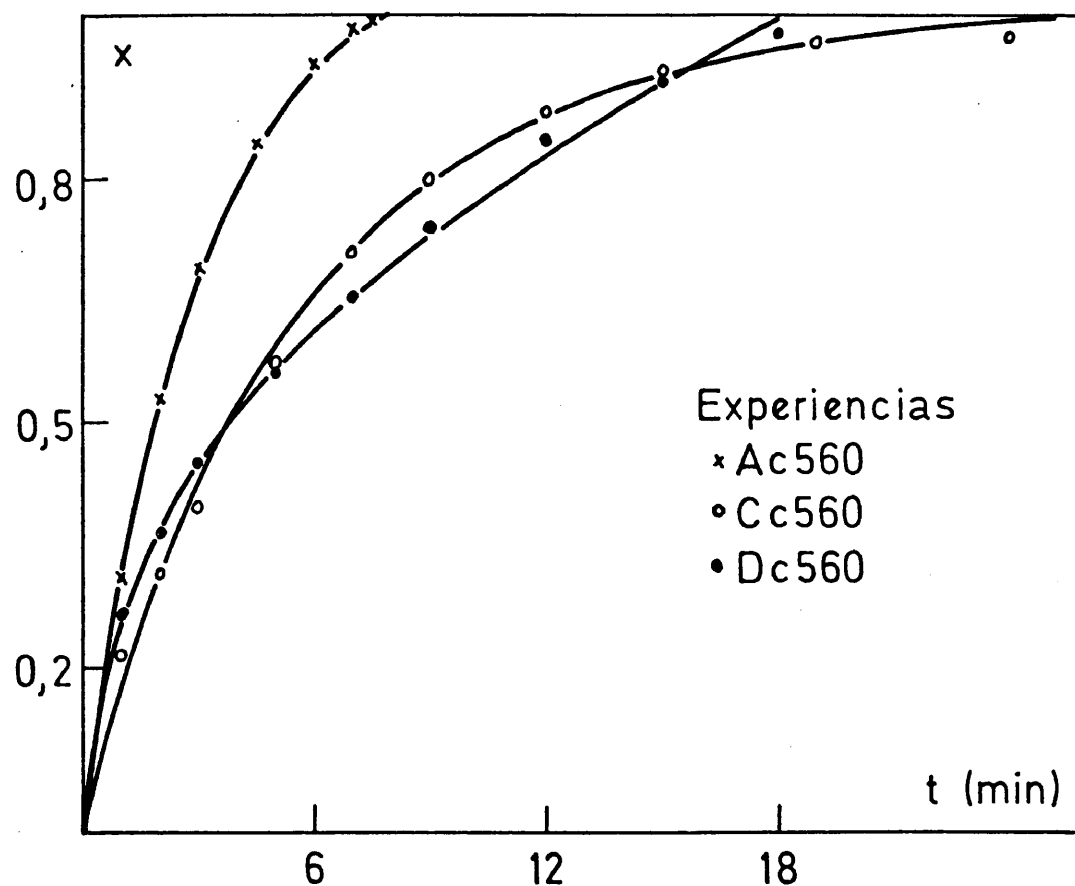


Figura 3.93.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción en función del tamaño de partícula del sólido.

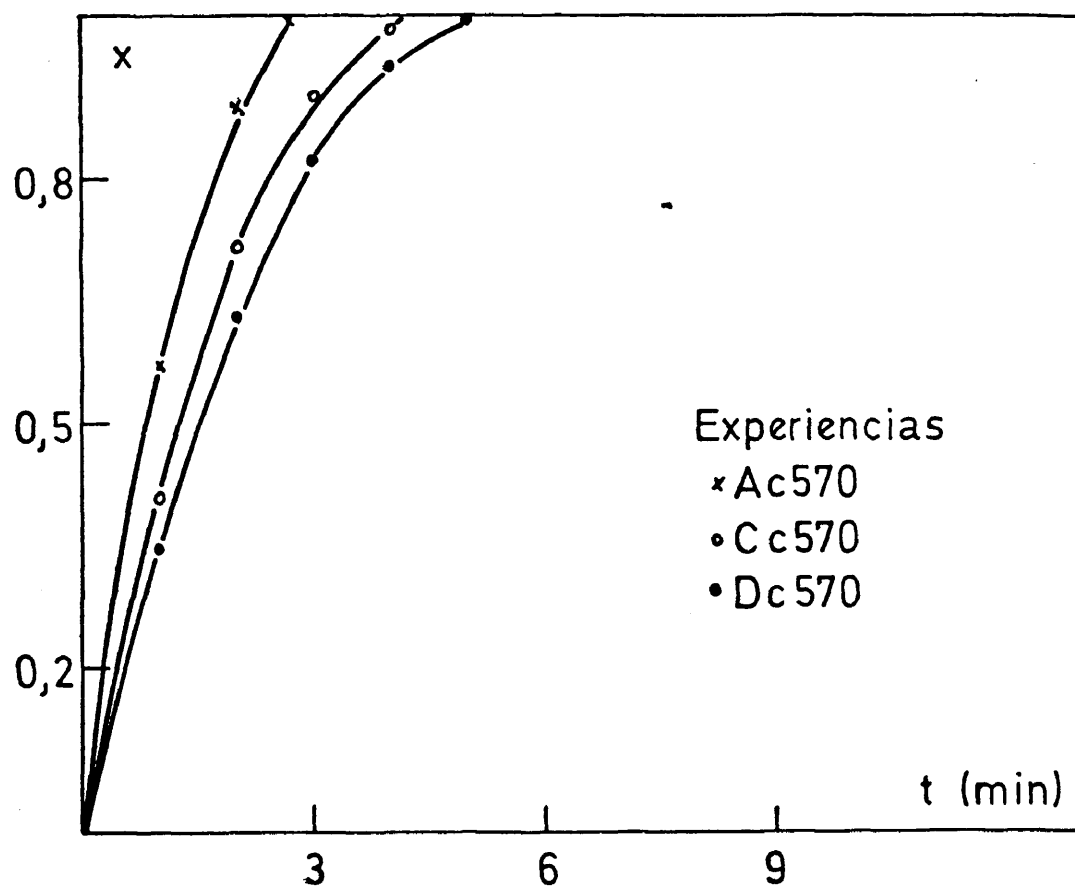


Figura 3.94.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción en función del tamaño de partícula del sólido.

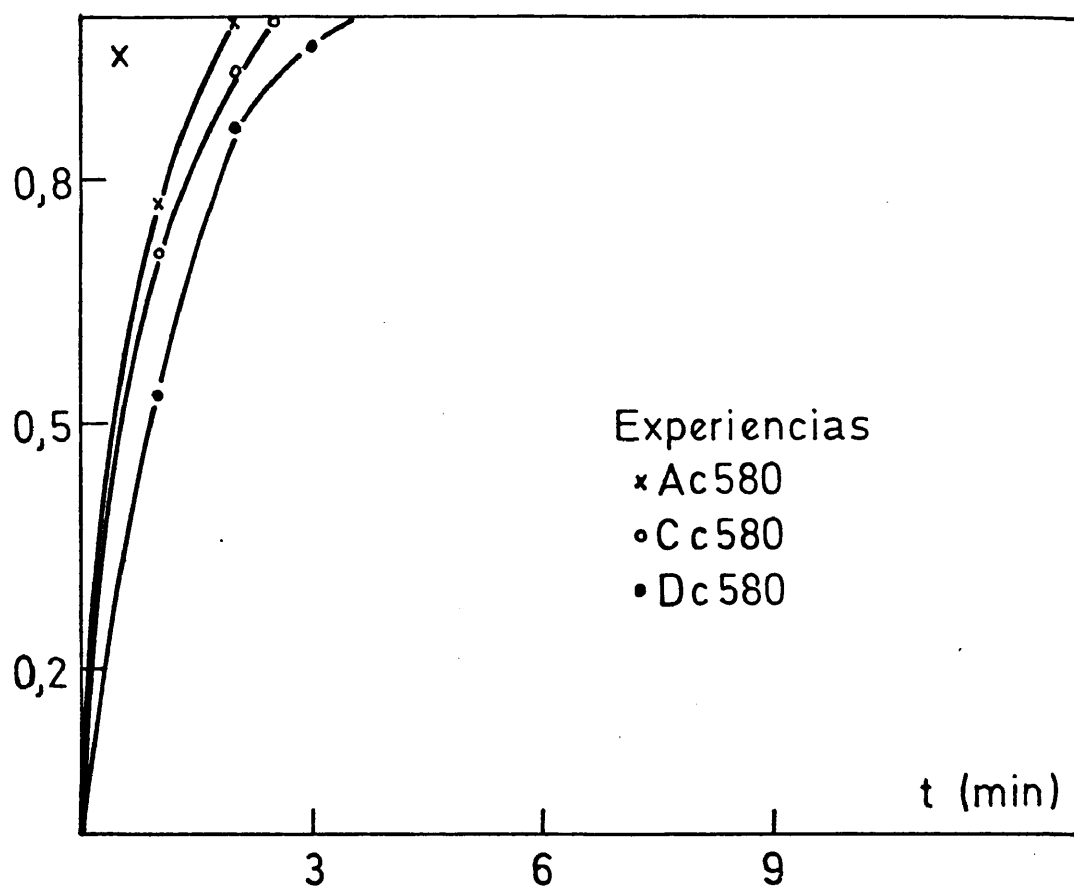


Figura 3.95.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción en función del tamaño de partícula del sólido.



tatar del estudio de dichas figuras, es necesario distinguir también para cada concentración. Así si se observan las figuras trazadas según los datos obtenidos a una concentración 6 molar, es decir, las figuras 3.87, 3.90 y 3.93, se puede advertir, sobre todo a partir de las dos primeras, que una disminución en el tamaño de partícula propicia un aumento apreciable en la velocidad del ataque, aunque de una forma regular y sin saltos muy marcados. En las experiencias representadas en la figura 3.93 se adivina algo parecido aunque sin embargo, no se puede confirmar totalmente por la pequeña desviación que se observa en la experiencia Cc560.

Cuando nuestras observaciones sin embargo, se centran en los ensayos a cualquier temperatura y a las otras dos concentraciones (7 u 8 molar), se advierte también que la velocidad de disolución del cinabrio aumenta cuando disminuye, como era de esperar, el radio medio de las partículas. Ahora bien, se constata al observar las figuras que nos marcan esta variación, que es extremadamente pequeña dando la sensación de que el tamaño de partícula no tiene influencia apreciable sobre la velocidad del ataque.

3.5.2. Interpretación de resultados. Aplicación del modelo de nucleos sin reaccionar.

Tal como se puso de manifiesto en el Apartado 3.4.2., el modelo cinético que mejor se acopla a nuestro caso concreto de ataque de un sólido por un fluido al estado líquido, es el de nucleos sin reaccionar sin formación de cenizas, pues como se indica, la reacción se produce en la superficie de la partícula sólida y esta además disminuye progresivamente de tamaño.

Por otro lado, veíamos que a una velocidad de agitación mayor que 2000 rpm. un aumento de esta, no influía sobre la velocidad de reacción lo que nos indicaba un control a estas revolucio--

nes de la reacción química, al ser la etapa más lenta del proceso.- Esto queda apoyado por la pequeña influencia que la variación del tamaño del sólido tiene sobre la velocidad de disolución del cinabrio.

Así pues, todos estos hechos experimentales sugieren que el modelo cinético al que se deben acoplar los resultados de cada uno de los ensayos de laboratorio, es el de núcleo sin reaccionar cuando la etapa controlante del proceso es la reacción química y cuya expresión representativa es la ecuación (3.31), que ligeramente corregida queda así en función de la conversión x y el tiempo t :

$$1 - (1 - x)^{1/3} = K_Q t \quad (3.48)$$

en donde K_Q vale

$$K_Q = \frac{1}{T_t} = \frac{K_s C_{Af}}{a R_o \rho_B} \quad (3.49)$$

con los mismos significados, ya vistos, para K_s , C_{Af} , a , ρ_B y R_o . - Si el tiempo se expresa en minutos, evidentemente K_Q viene expresada en minutos inversos, pues el primer miembro de (3.48) es adimensional.

Si los datos experimentales encontrados a 2400 rpm. se adaptan a este modelo se debe cumplir, tal como veíamos para el modelo aplicado a 1200 rpm., que la representación para cada experiencia del término $1 - (1 - x)^{1/3}$ frente a cada tiempo de reacción dé lugar una serie de puntos que se ajusten a una línea recta que además pase por el origen del sistema de coordenadas rectangulares elegido para dicha representación. La pendiente de esta línea, en caso de existir, será el valor de K_Q .

Pues bien, estas representaciones para todas las experien-

cias realizadas a 2400 rpm. se encuentran reflejadas en las figuras 3.96 a 3.104, en donde como es lógico se muestra la variación del primer término de la ecuación (3.48) frente al tiempo de reacción. En cada figura y no por un motivo concreto, sino por aprovechar el espacio, se incluyen las líneas de tres ensayos. Los datos a partir de los cuales se han construido dichas representaciones se encuentran agrupados, también de tres en tres por la misma razón de espacio, en las tablas 3.57 a 3.65. Estos valores se calcularon así mismo, haciendo uso del ordenador UNIVAC 1108 del Ministerio de Educación y Ciencia, así como del programa de cálculo que se desarrolla en el Apéndice de la presente Memoria. Al final de cada tabla, se incluyen unos valores de ordenada en el origen, pendiente y coeficiente de correlación que corresponden al ajuste de todos los pares de valores $(1-(1-x)^{1/3}, t)$ para cada ensayo, incluyendo el par (0,0), a una línea recta haciendo uso del método de los mínimos cuadrados. Si el modelo ha sido elegido adecuadamente, el valor de la ordenada en el origen debe ser nulo o con valor absoluto muy pequeño y el coeficiente de ajuste o correlación de los puntos a la línea recta, uno o muy próximo a la unidad. El valor de pendiente que se indica en cada tabla es el valor de K_Q .

Pues bien, el estudio detenido de las figuras 3.96 a 3.104 así como el de los datos de las tablas 3.57 a 3.65, nos lleva a constatar los siguientes hechos:

i) El modelo es perfectamente válido para todas aquellas experiencias que se realizaron en unas condiciones de concentración superiores a 6 molar, es decir, 7 u 8 molar y a cualquier temperatura y tamaño de partícula. En estas condiciones, los valores del coeficiente de correlación de los puntos ajustados a la línea recta, son en cualquier caso superiores a 0,97, lo que garantiza el buen ajuste y la validez del modelo. En el mismo sentido hemos de decir que el valor de las ordenadas en el origen nunca es mayor en valor absoluto a 0,046 y en el 80 % más o menos de los casos, son menores que 0,025, lo que también evidentemente apoya la-



Tabla 3.57

Variación del término $1-(1-x)^{1/3}$ con el tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	$1-(1-x)^{1/3} \cdot 10^3$		
	Ac360	Ac370	Ac380
0	0	0	0
1	66	99	139
2	109	205	276
3		273	423
4	157	347	578
5		411	800
6	207		
7		508	
8	257		
9		624	
11	303		
14	367		
18	422		
23	484		
29	552		
34	615		
Ordenada Origen	0,0817	0,0463	-0,0210
Pendiente	0,017058	0,068694	0,156114
Coefic. Correl.	0,9599	0,9796	0,9917

Tabla 3.58

Variación del término $1-(1-x)^{1/3}$ con el tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	$1-(1-x)^{1/3} \cdot 10^3$		
	Ac460	Ac470	Ac480
0	0	0	0
1	81	115	226
2	132	241	452
2,5			575
3	184	359	686
3,3			900
5	248	533	
6		632	
7	306	748	
7,6		900	
10	389		
13	476		
17	562		
22	650		
28	753		
31	800		
Ordenada Origen	0,0976	0,0059	-0,0256
Pendiente	0,024535	0,110107	0,253535
Coefic. Correl.	0,9668	0,9905	0,9753



Tabla 3.59

Variación del término $1-(1-x)^{1/3}$ con el tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	$1-(1-x)^{1/3} \cdot 10^3$		
	Ac560	Ac570	Ac580
0	0	0	0
1	115	246	387
2	224	524	809
2,7		900	
3	323		
4,5	463		
6	620		
7	748		
7,5	900		
Ordenada Origen	-0,0079	-0,0421	-0,0058
Pendiente	0,111488	0,322545	0,404353
Coefic. Correl.	0,9876	0,9681	0,9994



Tabla 3.60

Variación del término $1-(1-x)^{1/3}$ con el tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	$1-(1-x)^{1/3} \cdot 10^3$		
	Cc360	Cc370	Cc380
0	0	0	0
1	66	93	119
2	103	158	245
3	132	213	394
4			501
5	167	305	
6			679
7	204	401	
7,5			841
9		482	
10	234		
12		627	
14	289		
18	321		
23	372		
29	431		
36	483		
44	519		
54	582		
60	637		
68	658		
Ordenada Origen	0,1148	0,0416	0,0217
Pendiente	0,008986	0,049881	0,111815
Coefic. Correl.	0,9448	0,9902	0,9934

Tabla 3.61

Variación del término $1-(1-x)^{1/3}$ con el tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	$1-(1-x)^{1/3} \cdot 10^3$		
	Cc460	Cc470	Cc480
0	0	0	0
1	75	91	169
2		204	347
3	117	322	511
4		415	693
4,5			829
5	146		
6		530	
8	194	644	
9		753	
11	255		
15	342		
19	413		
24	493		
30	580		
38	673		
41	753		
44	841		
<hr/>			
Ordenada Origen	0,0550	0,0378	-0,0103
Pendiente	0,017436	0,080544	0,180060
Coefic. Correl.	0,9916	0,9824	0,9968



Tabla 3.62

Variación del término $1-(1-x)^{1/3}$ con el tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	$1-(1-x)^{1/3} \cdot 10^3$		
	Cc560	Cc570	Cc580
0	0	0	0
1	78	161	337
2	118	347	596
2,5			792
3	155	539	
4		743	
5	248		
7	337		
9	414		
12	517		
15	602		
19	683		
24	712		
Ordenada Origen	0,0762	-0,0148	0,0072
Pendiente	0,031195	0,186342	0,308373
Coefic. Correl.	0,9476	0,9982	0,9958

Tabla 3.63

Variación del término $1-(1-x)^{1/3}$ con el tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	$1-(1-x)^{1/3} \cdot 10^3$		
	Dc360	Dc370	Dc380
0	0	0	0
1		45	89
2	85	89	187
3			294
4	120	171	370
6	145	255	539
7			622
8			720
9	175	371	900
12	199		
13		528	
16	229		
17		729	
20	251	792	
25	277		
35	318		
50	360		
70	419		
<hr/>			
Ordenada Origen	0,1071	0,0067	-0,0047
Pendiente	0,005191	0,040555	0,094079
Coefic. Correl.	0,8588	0,9973	0,9920



Tabla 3.64

Variación del término $1-(1-x)^{1/3}$ con el tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	$1-(1-x)^{1/3} \cdot 10^3$		
	Dc460	Dc470	Dc480
0	0	0	0
1	53	74	168
2		148	318
3	91		469
4		297	622
5	121		778
6		445	874
8	161		
9		667	
11	197	818	
14	231		
18	274		
22	317		
28	379		
35	442		
45	537		
55	647		
65	874		
Ordenada Origen	0,0483	-0,0004	0,0171
Pendiente	0,011769	0,074290	0,148071
Coefic. Correl.	0,9849	0,9999	0,9968



Tabla 3.65

Variación del término $1-(1-x)^{1/3}$ con el tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	$1-(1-x)^{1/3} \cdot 10^3$		
	Dc560	Dc570	Dc580
0	0	0	0
1	97	132	224
2	140	281	487
3	180	436	673
4		604	
5	242	809	
7	297		
9	362		
12	466		
15	575		
18	738		
Ordenada Origen	0,0443	-0,0241	0,0037
Pendiente	0,036864	0,160393	0,228153
Coefic. Correl.	0,9882	0,9946	0,9960

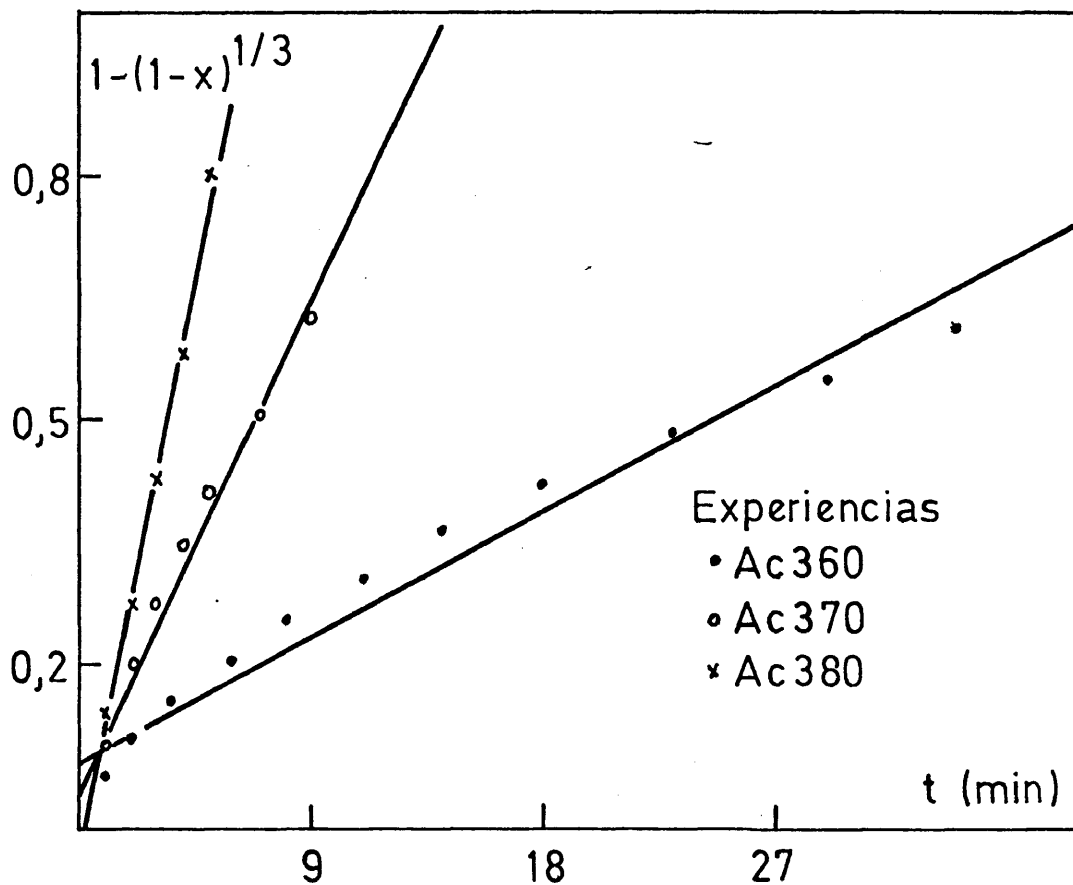


Figura 3.96.- Variación del término $1-(1-x)^{1/3}$ con el tiempo de reacción.

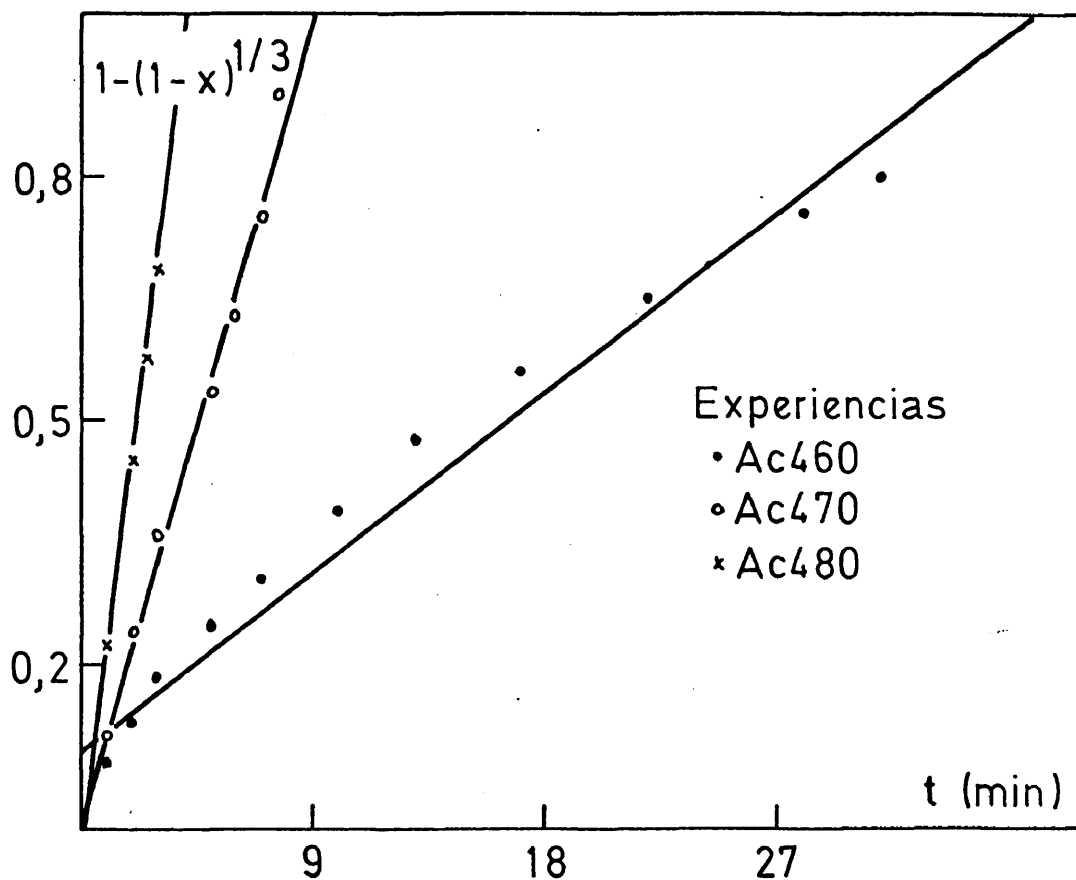


Figura 3.97.- Variación del término $1-(1-x)^{1/3}$ con el tiempo de reacción.

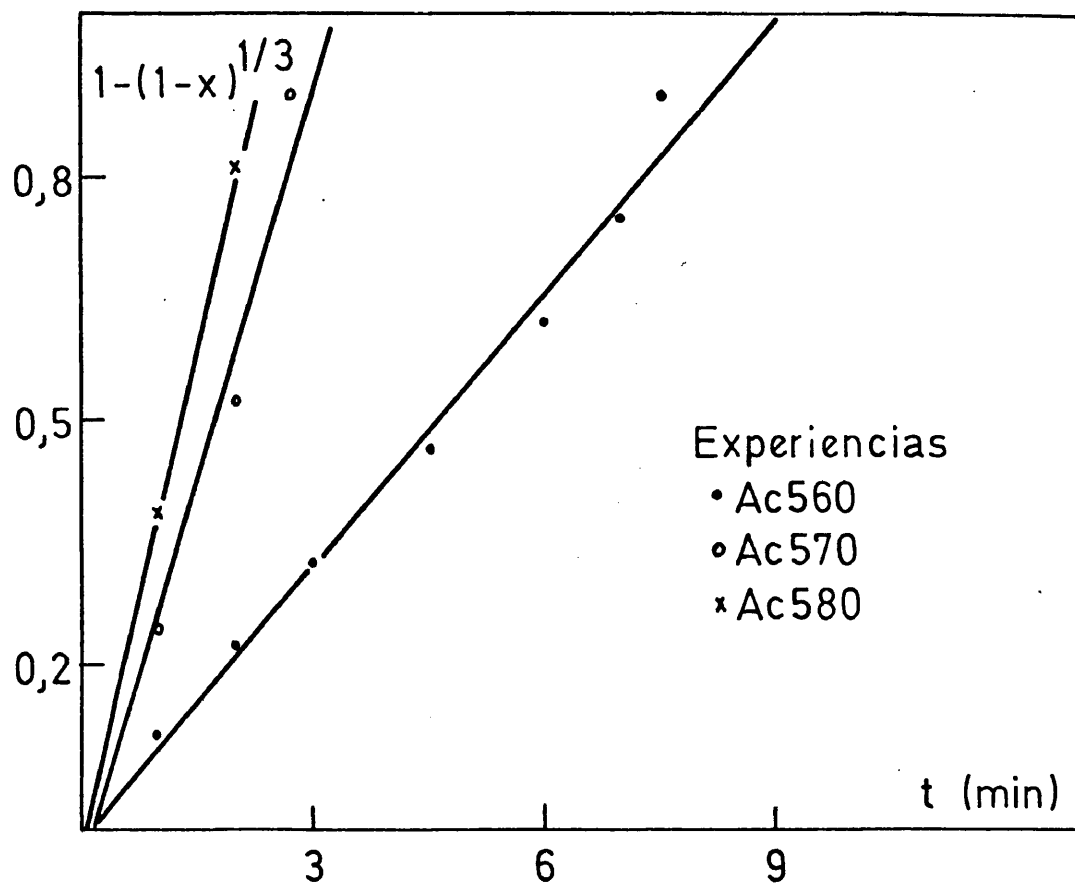


Figura 3.98.- Variación del término $1-(1-x)^{1/3}$ con el tiempo de reacción.

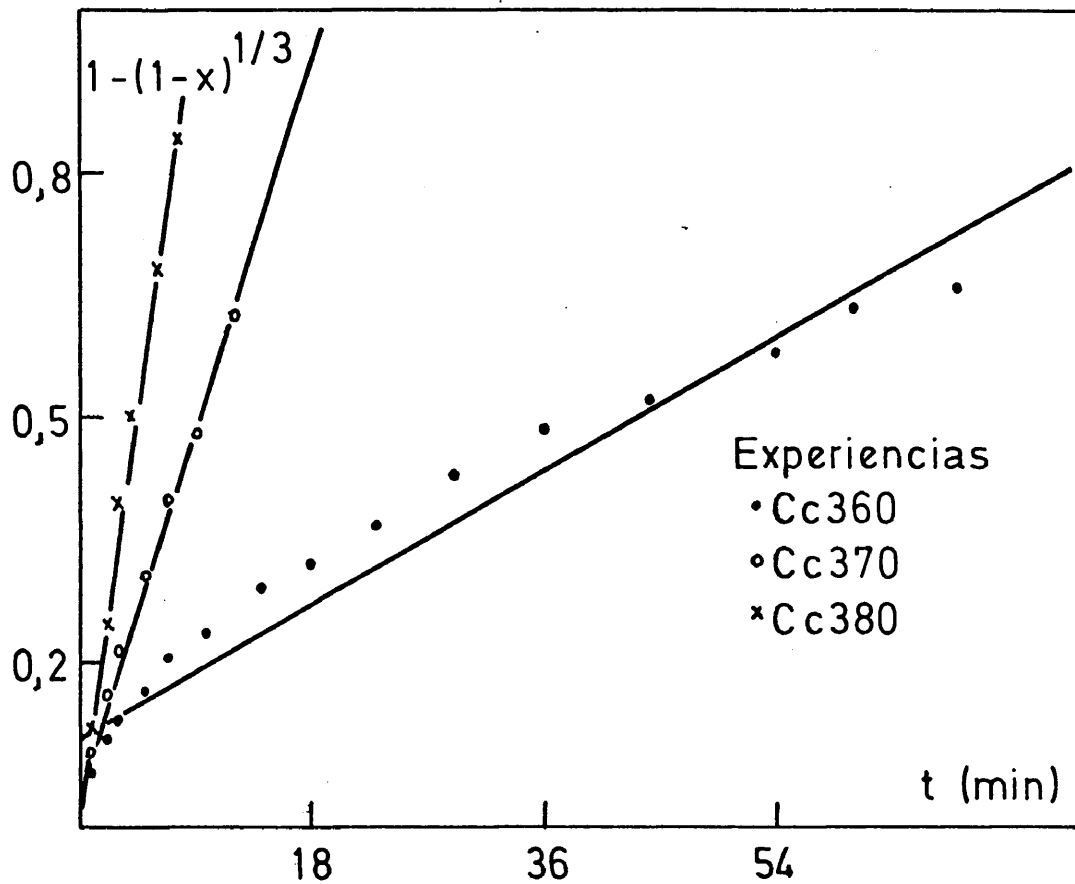


Figura 3.99.- Variación del término $1-(1-x)^{1/3}$ con el tiempo de reacción.

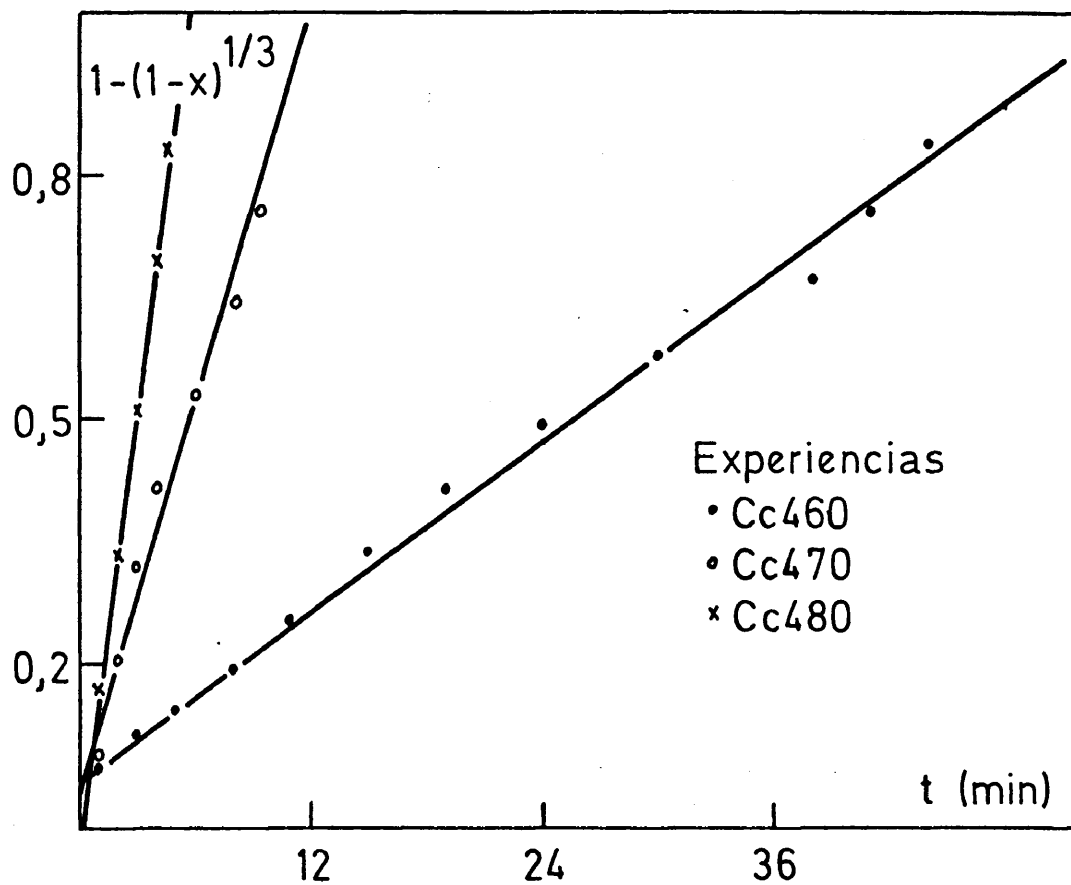


Figura 3.100.- Variación del término $1-(1-x)^{1/3}$ con el tiempo de reacción.

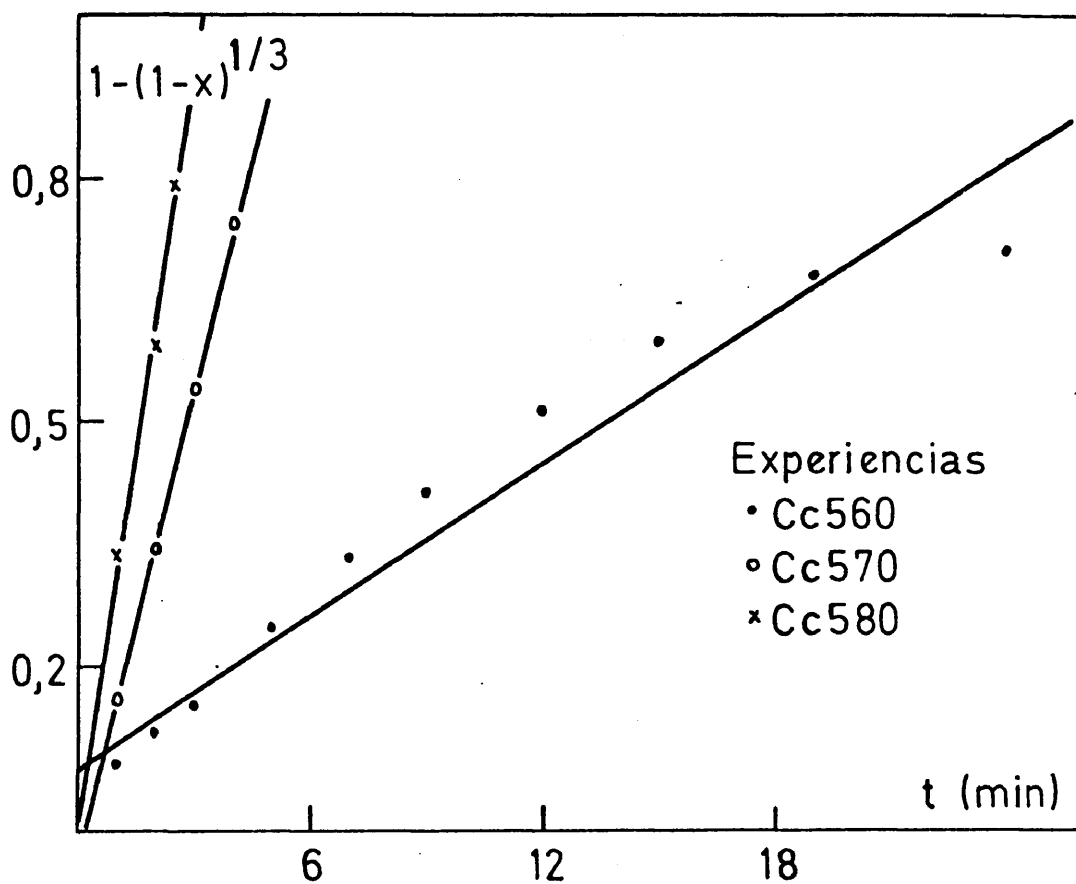


Figura 3.101.- Variación del término $1-(1-x)^{1/3}$ con el tiempo de reacción.

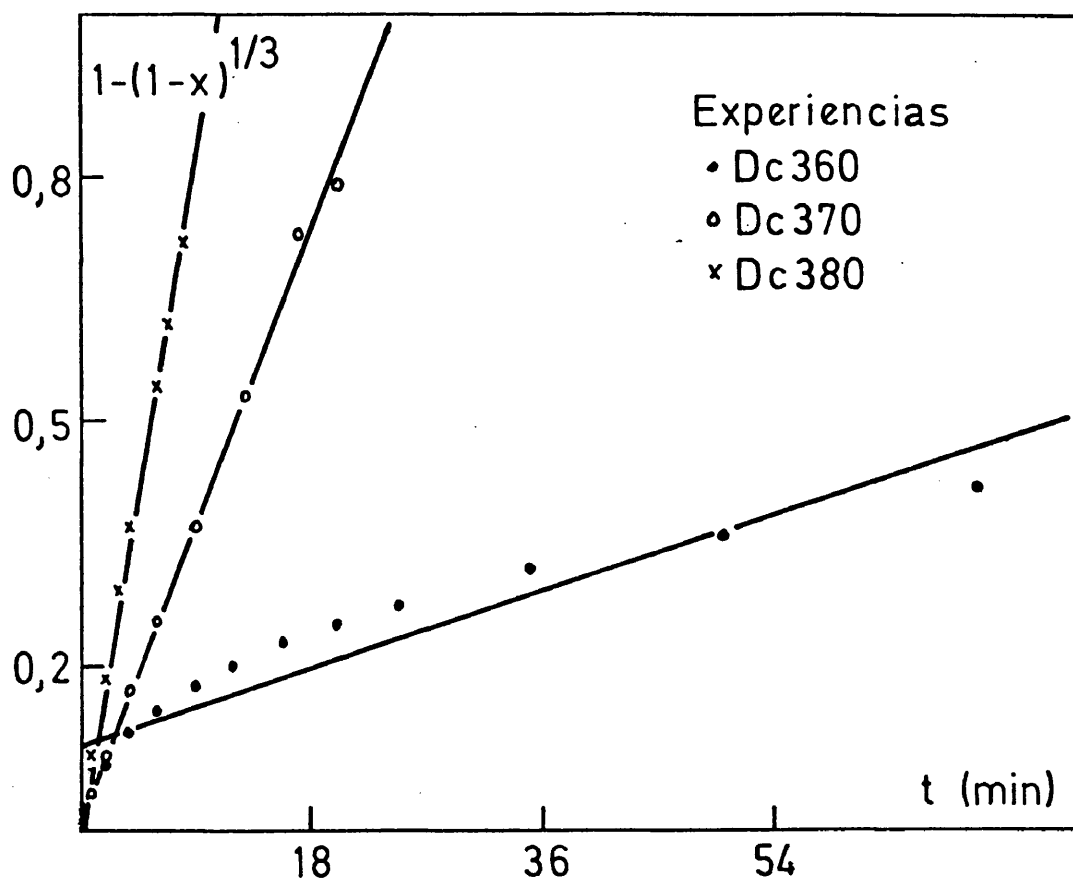


Figura 3.102.- Variación del término $1-(1-x)^{1/3}$ con el tiempo de reacción.

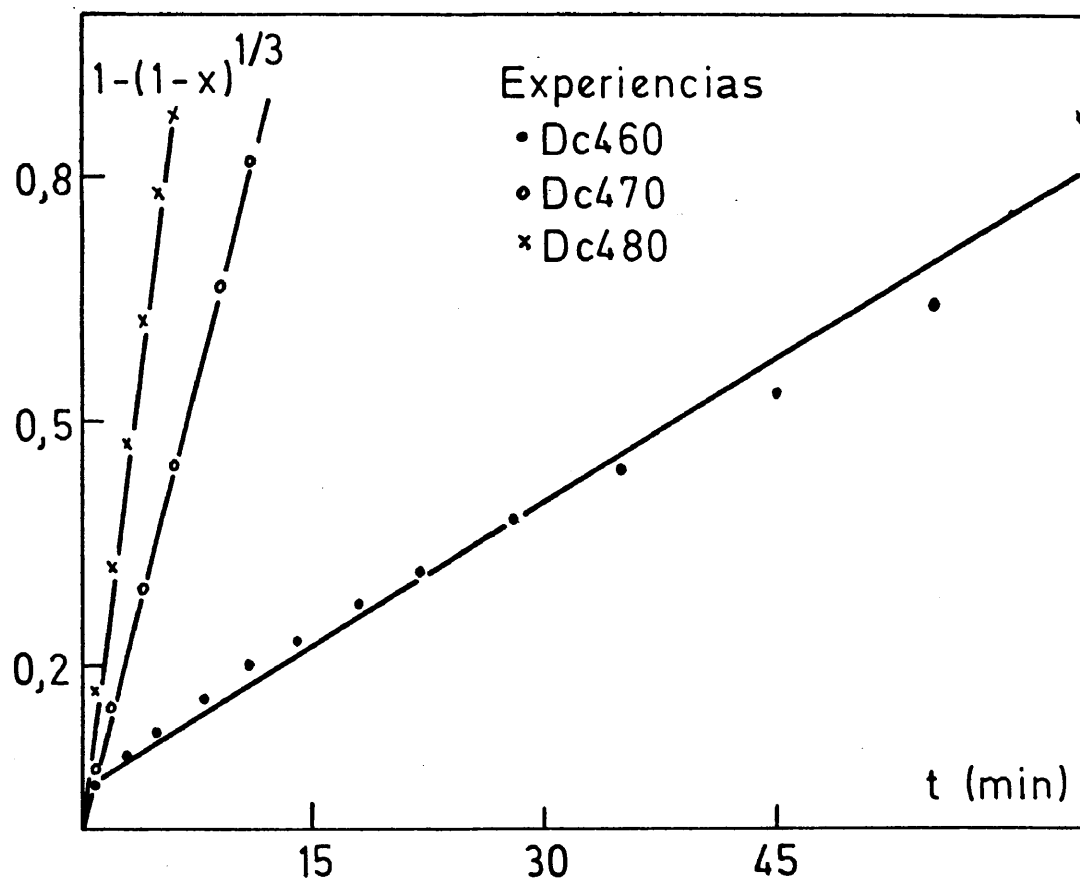


Figura 3.103.- Variación del término $1-(1-x)^{1/3}$ con el tiempo de reacción.

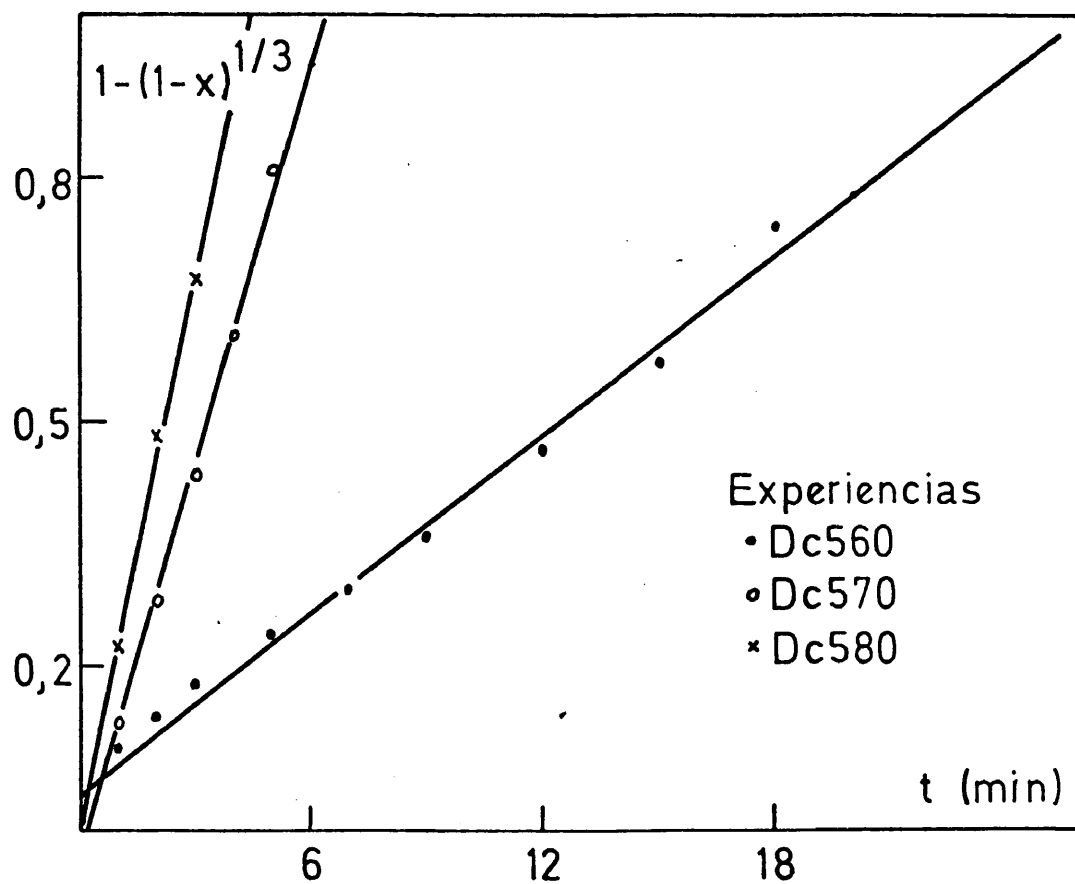


Figura 3.104.- Variación del término $1-(1-x)^{1/3}$ con el tiempo de reacción.



bondad del modelo en cuanto a su correlación con los datos experimentales.

ii) El modelo no es válido para todas aquellas experiencias que se realizan a una concentración 6 molar y a cualquier temperatura y tamaño de partícula. En estos ensayos los valores de coeficiente de correlación son más bajos que en las condiciones reseñadas en i), aunque es más importante el hecho de que los valores de ordenada en el origen son muy elevados y las líneas resultantes del ajuste por mínimos cuadrados se desvían bastante con respecto al origen de coordenadas.

iii) De los valores de pendiente que se indican en las tablas aludidas, se confirma cuantitativamente la influencia cualitativa que, sobre la velocidad de reacción, tienen las distintas variables: temperatura, concentración y tamaño de partícula, es decir, mientras que un aumento en las dos primeras provoca un aumento en la velocidad de reacción, un aumento en el radio medio de las partículas provoca una disminución de esta velocidad.

Dicho esto, es importante volver sobre el punto ii), con el fin de aludir a las razones que inducen a que el modelo no se ajuste a los datos obtenidos experimentalmente a una concentración 6 molar en HBr. En este caso, se realizó un estudio paralelo al realizado a 1200 rpm., es decir, se hicieron series de experiencias que se detenían a un determinado tiempo de reacción, procediéndose, una vez extraídas del reactor las partículas parcialmente atacadas, a su estudio superficial con el microscopio. Este estudio confirmó nuevamente todo lo expuesto en el Apartado 3.4.2., observándose los mismos fenómenos. En resumen, las experiencias realizadas con una concentración 6 molar a 2400 rpm. dan lugar a unos pares de valores conversión-tiempo que no se ajustan al modelo de reacción química porque la superficie de ataque de las partículas se ve disminuida por la formación sobre ella de compuestos sólidos. Este fenómeno es menos manifiesto conforme la temperatura es mayor.



Recordemos sin embargo, que a 1200 rpm. las experiencias - realizadas con un ácido 6 molar y a 40 ó 50 °C, sí se ajustaban al modelo que contemplaba el control del proceso mediante una transferencia de materia en el exterior de la partícula. A 2400 rpm. esto no se produce, ya que los ensayos realizados en las mencionadas -- condiciones no se ajustan al modelo de reacción química. Esto lo achacamos a que la posible resistencia que puede provocar a la ---- transferencia de materia el sólido formado sobre la superficie de la partícula, cuando este se produce en pequeña extensión, encaja perfectamente en los presupuestos bajo los cuales se deduce el modelo de difusión que se aplicó. Mientras que este hecho de recubri miento de superficie, aunque fuese poco importante, no encaja de - ninguna forma en el modelo de reacción química, ya que este se deduce ignorando completamente la difusión, ya sea a través de la película externa de fluido o a través de la película de sólido depositada en la superficie.

3.5.3. Influencia en la constante K_Q de la ecuación (3.48) de las distintas variables.

La ecuación (3.48) es la siguiente:

$$1 - (1 - x)^{1/3} = K_Q t \quad (3.48)$$

en donde el valor de K_Q es

$$K_Q = \frac{K_s C_{Af}}{a R_o \rho_B} \quad (3.49)$$

donde recordemos que K_s es el coeficiente cinético para la reac--- ción en la superficie. Este coeficiente tiene una dependencia expo nencial con respecto a la temperatura, pudiendose escribir que:

$$K_s = (K_s)_o e^{-(E^o/R_g T)} \quad (3.50)$$



expresión de Arrhenius en la que $(K_s)_0$ es una constante, E^0 es la energía de activación en cal/mol, R_g es la constante de los gases en cal/mol.°K y T es la temperatura absoluta en °K. K_s y $(K_s)_0$ se expresan en las mismas unidades, es decir, en unidades de longitud al cuadrado partidas por un tiempo elevado a la menos uno. Siguiendo con la ecuación (3.49), C_{Af} es la concentración de ácido en el seno del fluido y que en nuestro caso, debido a la poca cantidad de sólido que se ataca, permanece constante con el tiempo; se expresa en moles por litro, a es el coeficiente estequiométrico de la reacción de ataque del cinabrio por ácido bromhídrico (es adimensional), ρ_B es la densidad molar del sólido y se expresa en moles por decímetro cúbico y R_0 es el radio medio inicial de las partículas en decímetros. A la vista de estas unidades y considerando que K_s se expresa en decímetros cuadrados por minutos a la menos uno, las unidades de K_s son minutos inversos.

Pues bien, al deducir la ecuación (3.48), se supuso, para mayor sencillez en el cálculo, que la etapa de reacción química era de primer orden con respecto a la concentración del fluido. Esto hace que en la expresión (3.49) de K_Q , la concentración aparezca elevada a la unidad. Sin embargo, creemos que la etapa de reacción química, llegados a este punto, se debe considerar de orden m , con lo cual se estará contemplando el caso más general.

Con respecto al radio inicial medio de las partículas se puede observar que según las expresiones (3.49) y (3.50), se encuentra elevado a un exponente menos uno, cuando se consideran partículas esféricas, ahora bien, veíamos en el Apartado 3.4.3. que era muy difícil poder conseguir esto en la práctica, lo que tenía como consecuencia que el valor que se encontrase para este exponente fuese menor que uno.

Entonces dicho esto y en función de que K_s se puede expre-



sar según la ecuación (3.50), nos queda:

$$K_Q = \frac{(K_S)_0}{a \rho_B} e^{-\frac{E^0}{R_g T}} C_{Af}^m R_o^n \quad (3.51)$$

y si hacemos que

$$(K_Q)_0 = \frac{(K_S)_0}{a \rho_B}$$

entonces nos queda la ecuación (3.51) así:

$$K_Q = (K_Q)_0 e^{-\frac{E^0}{R_g T}} C_{Af}^m R_o^n \quad (3.52)$$

Esta ecuación (3.52) nos muestra pues de una forma genérica la dependencia de K_Q con la temperatura, concentración y radio inicial de las partículas. Haciendo pues uso de los datos experimentales de K_Q que se muestran en la tabla 3.66 y operando adecuadamente con ellos, se podrán calcular los valores de E^0 , m y n que es lo -- que se necesita para poder completar la expresión matemática del modelo cinético.

3.5.3.a. Influencia de la temperatura en K_Q .

Tomando logaritmos neperianos en la ecuación (3.52) llegamos a:

$$\ln K_Q = \ln (K_Q)_0 - \frac{E^0}{R_g} \frac{1}{T} + m \ln C_{Af} + n \ln R_o \quad (3.53)$$

es decir, que si se seleccionan series o grupos de experiencias que tengan en común el haber sido realizadas a la misma concentración con el mismo radio medio de partículas y dentro de cada serie se hace una representación de $(\ln K_Q)$ frente a $(1/T)$ se deben obtener -- puntos que se ajusten a una línea recta cuya pendiente será precis



Tabla 3.66

Valores experimentales de la constante K_Q de la ecuación -
(3.47).

Experiencia	$K_Q \cdot 10^6$	Experiencia	$K_Q \cdot 10^6$
Ac360	-----	Cc480	180060
Ac370	68694	Cc560	-----
Ac380	156114	Cc570	186342
Ac460	-----	Cc580	308373
Ac470	110107	Dc360	-----
Ac480	253535	Dc370	40555
Ac560	-----	Dc380	94097
Ac570	322545	Dc460	-----
Ac580	404353	Dc470	74290
Cc360	-----	Dc480	148071
Cc370	49881	Dc560	-----
Cc380	111815	Dc570	160393
Cc460	-----	Dc580	228153
Cc470	80544		



mente el cociente $(-E^0/R_g)$ y cuya ordenada en el origen será -----
 $(\ln (K_Q)_1)$, cuyo valor vendrá dado por la expresión:

$$\ln (K_Q)_1 = \ln (K_Q)_0 + m \ln C_{Af} + n \ln R_o \quad (3.54)$$

Pues bien, se realizó dicho ajuste (véase la figura 3.105)- por el método de los mínimos cuadrados, encontrándose para cada serie de ensayos (cada serie contiene tres puntos) los valores de ordenada en el origen, $(\ln (K_Q)_1)$, pendiente, $(-E^0/R_g)$ y coeficiente de correlación que se indican en la tabla 3.67. A partir de los valores de pendiente que como se puede ver son muy parecidos, desviándose tan sólo un poco los de la serie Acx70, se puede obtener un valor medio para aquella de $(-5.777,70)$, equivalente, teniendo en --- cuenta el valor de R_g , 1,9872 cal/mol.°K, a 11,48 Kcal/mol para la energía aparente de activación del proceso en las condiciones ensayadas. Tal como ocurría a 1200 rpm., este valor de 11,48 Kcal/mol a 2400 rpm. nos ayuda a confirmar el hecho de que en estas condicio-- nes el proceso está controlado por la reacción química, pues el valor de E^0 queda por encima de las 10 Kcal/mol.

3.5.3.b. Influencia del tamaño de las partículas en K_Q .

Partiendo de la expresión que nos dá el valor de $(\ln (K_Q)_1)$ podemos encontrar la influencia del tamaño de las partículas del sólido. Recordemos que la expresión de $(\ln (K_Q)_1)$ era:

$$\ln (K_Q)_1 = \ln (K_Q)_0 + m \ln C_{Af} + n \ln R_o \quad (3.54)$$

Así nosotros podemos representar los valores de $(\ln (K_Q)_1)$ - que se muestran en la tabla 3.67, frente a los correspondientes valores de $(\ln R_o)$, de tal forma que los pares de valores que provengan de experiencias con concentración común se deben ajustar a una línea recta cuya pendiente será el valor de n , exponente de R_o y cuya ordenada en el origen será $(\ln (K_Q)_2)$, que a su vez se expresará

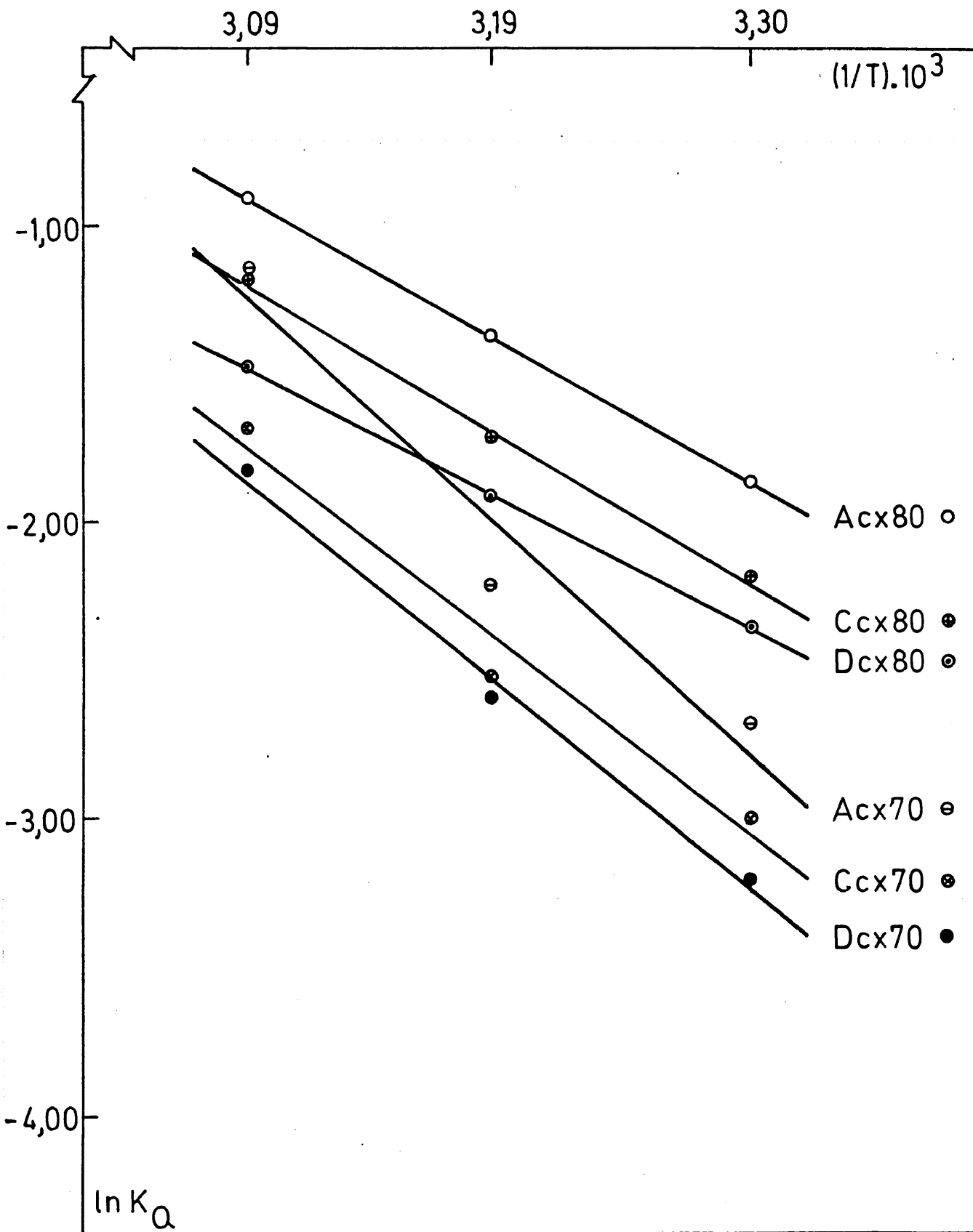


figura 3.105.- Variación de $(\ln K_Q)$ con la inversa de la temperatura.



Tabla 3.67

Ordenada en el origen, pendiente y coeficiente de correlación del ajuste de $(\ln K_Q)$ frente a $(1/T)$ para series de experiencias con los demás parámetros comunes.

Grupo de Experiencias	Ordenada origen $\ln (K_Q)_1$	Pendiente $- E^0/R_g$	Coeficiente correlación
Ac370			
Ac470	22,0945	- 7541,95	0,9436
Ac570			
Ac380			
Ac480	13,5163	- 4661,22	0,9999
Ac580			
Cc370			
Cc470	18,1626	- 6434,74	0,9698
Cc570			
Cc380			
Cc480	14,1700	- 4964,58	0,9971
Cc580			
Dc370			
Dc470	18,9427	- 6724,52	0,9924
Dc570			
Dc380			
Dc480	11,9484	- 4339,17	1,0000
Dc580			



como:

$$\ln (K_Q)_2 = \ln (K_Q)_0 + m \ln C_{Af} \quad (3.55)$$

Llegados a este punto, recordemos las desviaciones que se podían producir si partíamos de los valores de ordenada en el origen, $(\ln (K_Q)_1)$, expresados en la tabla 3.67, ya que todas las líneas, a partir de las cuales se obtienen, no tienen la misma pendiente. Entonces es necesario ajustar con el mayor coeficiente de correlación posible, los pares de valores $(\ln (K_Q), (1/T))$ a líneas rectas cuya pendiente sea el valor medio de las pendientes que se indican en la tabla 3.67, es decir, $(-5.777, 70)$. Estas nuevas líneas se trazan en la figura 3.106, similar como se ve a la figura 3.105. A partir de esta figura 3.106 se encuentran de forma gráfica los valores de $(\ln (K_Q)_1)$ que se indican en la tabla 3.68. Ahora, ya sí, estos valores se representan frente a los correspondientes valores de $(\ln R_0)$ ajustando los distintos puntos a una línea recta por el método de los mínimos cuadrados. Los valores que se obtienen para cada línea, que tiene en común para todos sus puntos el provenir de ensayos con igual concentración, de ordenada en el origen, $(\ln (K_Q)_2)$, pendiente, n y coeficiente de correlación se encuentran en la tabla 3.69. La representación correspondiente se encuentra en la figura 3.107, que obviamente está construida a partir de los valores de la tabla 3.68.

Como se puede advertir los valores del exponente de R_0 , radio inicial medio de las partículas de sólido, son iguales prácticamente y con igual signo negativo. El valor obtenido, $(-0,473)$ es como también ocurría en las experiencias realizadas a 1200 rpm. sensiblemente más bajo que el que el modelo cinético preveía, es decir, menos uno (-1) . En cualquiera de los casos, este valor tan bajo viene a abundar en el hecho de que las partículas, por lo menos en un momento inicial, no son esféricas aunque durante el transcurso del ataque las aristas vayan desapareciendo y los gra--

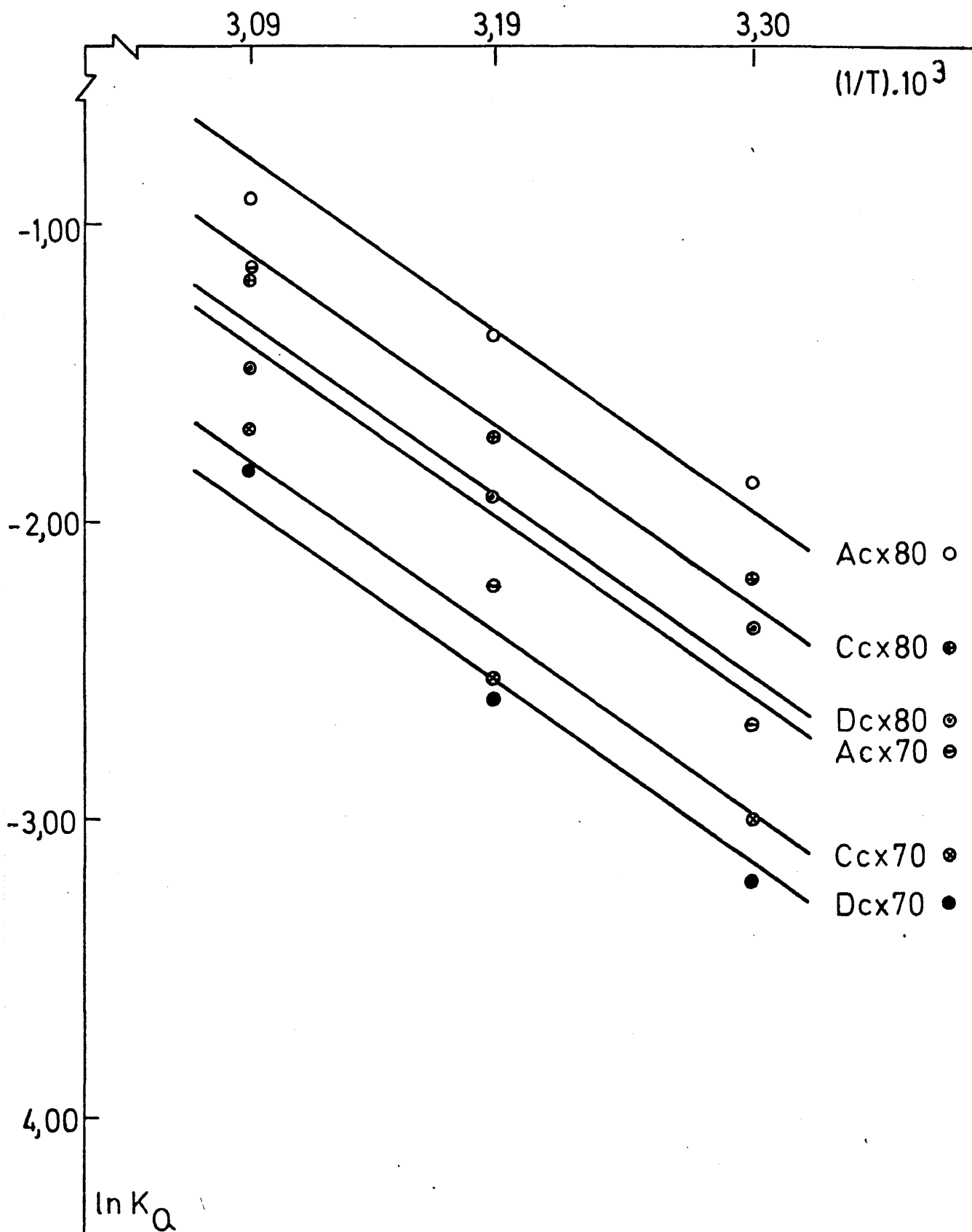


Figura 3.106.- Variación de $(\ln K_Q)$ con la inversa de la temperatura.
Líneas con igual pendiente.



Tabla 3.68

Valores de $(\ln (K_Q)_1)$ para series de experiencias con la misma concentración y el mismo tamaño de partícula.

Serie de experiencias	$\ln (K_Q)_1$
Acx70	16,459
Acx80	17,094
Ccx70	16,074
Ccx80	16,769
Dcx70	15,919
Dcx80	16,544



Tabla 3.69

Ordenada en el origen, pendiente y coeficiente de correlación del ajuste de $(\ln (K_Q)_1)$ frente al $(\ln R_o)$ para series de valores con concentración común.

Series de valores con concentración molar	Ordenada origen $\ln (K_Q)_2$	Pendiente Exponente de R_o (n)	Coeficiente correlación
7	12,8929	-0,4734	0,9889
8	13,5460	-0,4732	0,9990

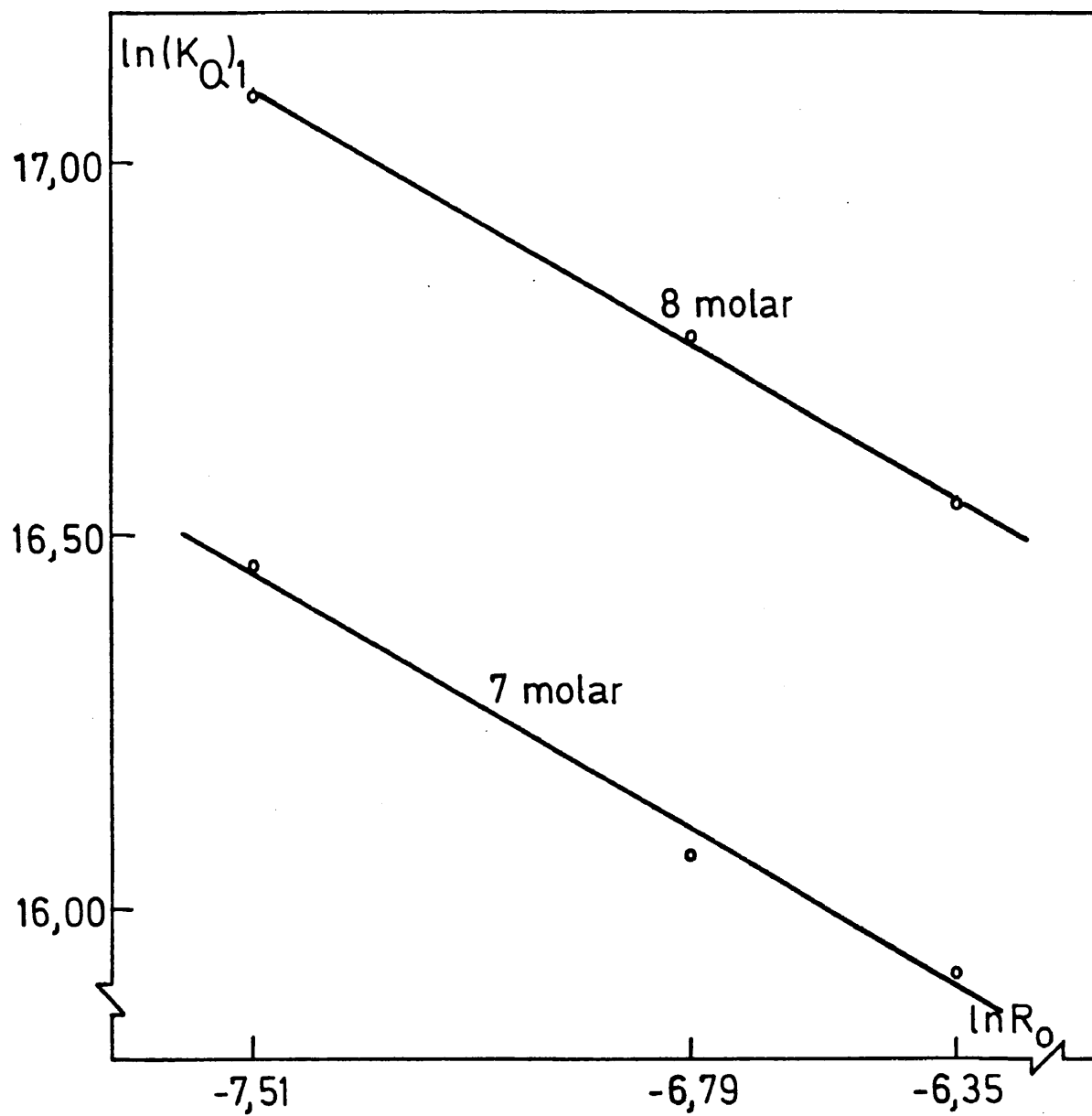


Figura 3.107.- Variación de $(\ln (K_Q)_1)$ con $(\ln R_o)$.



nos de sólido sean cada vez más redondos. Además este exponente tan bajo para R_0 también, como en el otro caso, nos confirma lo que discutíamos en el correspondiente Apartado cuando hacíamos un estudio de la influencia cualitativa de esta variable en la velocidad de -- reacción, es decir, que su influencia era bastante pequeña.

3.5.3.c. Influencia de la concentración en K_Q .

La influencia de la concentración la podemos calcular haciendo uso de la expresión (3.55), es decir,

$$\ln (K_Q)_2 = \ln (K_Q)_0 + m \ln C_{Af} \quad (3.55)$$

porque si en este caso se representan los dos valores que tenemos - de $(\ln (K_Q)_2)$ frente a los correspondientes de $(\ln C_{Af})$ obtendremos una línea recta cuya ordenada en el origen nos dará el valor de --- $(\ln (K_Q)_0)$ y cuya pendiente será el exponente de C_{Af} . Es necesario indicar que en este caso no se calculan los valores de $(\ln (K_Q)_2)$ - graficamente, ya que los valores que se obtienen (véase la tabla -- 3.69) son los correspondientes a dos líneas que practicamente tienen la misma pendiente.

El mencionado ajuste por el método de los mínimos cuadrados nos lleva a los siguientes resultados:

$$\text{Ordenada en el origen} = \ln (K_Q)_0 = 3,3755$$

$$\text{Pendiente} = m = 4,891$$

$$\text{Coeficiente de correlación} = 1,0000$$

es decir, que $(K_Q)_0$ vale 29,238.

Como se puede observar, el orden de reacción, es decir, el exponente m de C_{Af} es muy elevado, casi cinco. No obstante, aunque no se encuentra en apariencia razón alguna para no aceptarlo, es un hecho que los choques pentamoleculares no son muy comunes en los mecanismos de la química inorgánica, por lo que hemos aplicado el mis



mo razonamiento que en la discusión a 1200 rpm., es decir, calcular un valor teórico de concentración para el cual la constante K_Q se anula. Volvemos a insistir en que este valor de concentración será muy próximo al que podríamos encontrar experimentalmente, aunque no tienen porque coincidir. Entonces en la expresión genérica de K_Q , es decir, en la expresión (3.52) ya no aparecerá C_{Af} sino $(C_{Af} - (C_{Af})_0)$, siendo $(C_{Af})_0$ ese valor que hace K_Q igual a cero.

Para encontrar este valor de $(C_{Af})_0$ se ordenaron todas las experiencias, en que se cumplía el modelo cinético, en series que tenían en común el estar realizadas a la misma temperatura y con el mismo tamaño de partícula y de esta forma se podía ver como variaba K_Q con la concentración. Los puntos de cada serie se ajustaron a una línea recta a partir de cuya ecuación se encontró el valor de C_{Af} que cumplía con lo indicado. Los valores encontrados para cada serie o grupo de ensayos se reflejan en la tabla 3.70. Entre estos valores se puede observar que hay sobre todo dos, los correspondientes a las series Ac5xx y Dc5xx, que son demasiado bajos con respecto a los demás. La razón se encuentra en el hecho de que las ecuaciones que nos han conducido a hallar este valor de concentración se han trazado solamente a partir de dos puntos, de tal forma que una pequeña desviación en uno de estos dos puntos provoca el obtener un valor muy dispar para C_{Af} . Pues bien, a partir de los datos de la tabla 3.70 y no teniendo en cuenta los dos referidos, se encontró un valor medio para $(C_{Af})_0$ que resultó ser 6,077. Este valor nos confirma lo que exponíamos con referencia a que este era un dato de tipo teórico, pues sin ir más lejos, en esta Memoria se reseñan datos de conversión para experiencias realizadas con una concentración 6 molar y que bien se han completado o les ha faltado muy poco. Ahora bien, como estas experiencias con concentración 6 molar no se ajustan al modelo cinético, este las ignora pudiéndose producir la contradicción que estamos comentando, aunque este valor teórico no se debe encontrar muy lejos del que -



Tabla 3.70

Valores de concentración que hacen K_Q igual a cero para --
distintas series de experiencias.

Series de experiencias	Valor de concentración	Series de experiencias	Valor de concentración
Ac370	6,214	Cc570	5,473
Ac380		Cc580	
Ac470	6,232	Dc370	6,242
Ac480		Dc380	
Ac570	3,057	Dc470	5,993
Ac580		Dc480	
Cc370	6,195	Dc570	4,633
Cc380		Dc580	
Cc470	6,191		
Cc480			



se hallaría experimentalmente y que estaría comprendido, como ya - discutíamos, entre 5 y 6 moles por litro.

Bien pues volviendo sobre la forma de encontrar m , si ahora nosotros representamos los valores de $(\ln (K_Q)_2)$ de la tabla -- 3.69, frente a sus correspondientes de $(\ln (C_{Af} - (C_{Af})_0))$, siendo $(C_{Af})_0$ como hemos dicho igual a 6,077, se obtiene una línea recta - definida por los siguientes parámetros:

Ordenada en el origen = $\ln (K_Q)_0 = 12,9644$

Pendiente = $m = 0,890$

Coefficiente de correlación = 1,0000

es decir, que el exponente de $(C_{Af} - (C_{Af})_0)$ es 0,890 y el valor de $(K_Q)_0$ es 426.930,00. Como por otro lado si comparamos entre sí las ecuaciones (3.51) y (3.52) se encuentra que:

$$(K_Q)_0 = \frac{(K_S)_0}{a \rho_B} \quad (3.56)$$

y despejando $(K_S)_0$ tenemos que

$$(K_S)_0 = a \rho_B (K_Q)_0 \quad (3.57)$$

con lo que si sustituimos (a) por su valor, que es cuatro, según la estequiometría de la reacción de ataque del HgS por el HBr y ρ_B -- por su valor en moles/dm³, es decir, 34,81, nos queda que el valor de la constante de la ecuación de Arrhenius es $5,945.10^7$.

Además, el valor de 0,890 que se encuentra para el exponente de la concentración es mucho más lógico con respecto a lo que - practicamente debe estar ocurriendo según el mecanismo del proceso.

3.5.4. Ecuación representativa del ataque del cinabrio por el ácido bromhídrico.

A partir de los resultados discutidos en los Apartados an-



teriores, podemos decir que la ecuación representativa de la lixiviación del cinabrio por ácido bromhídrico a 2400 rpm. y en las condiciones de trabajo ensayadas, será el siguiente:

$$1 - (1 - x)^{1/3} = 426.930 e^{(-5.778/T)} (C_{Af} - 6,08)^{0,890} R_o^{-0,473} t \quad (3.58)$$

en donde x es la conversión, T es la temperatura en grados Kelvin, C_{Af} es la concentración inicial de ácido en moles/dm³, R_o es el radio inicial medio de las partículas de sólido en dm. y t es el tiempo de reacción en minutos. Esta ecuación es válida para temperaturas comprendidas entre 30 y 50 °C, para concentraciones entre 7 y 8 molar y para partículas, supuestas esféricas, de cinabrio cuyos radios medios extremos esten comprendidos entre 55 y 175 micras.

De la ecuación representativa (3.58) se puede despejar el valor de K_Q , el cual vendrá dado por:

$$K_Q = 426.930 e^{(-5.778/T)} (C_{Af} - 6,08)^{0,890} R_o^{-0,473} \quad (3.59)$$

y cuyo valor inverso nos dará, para cada una de las posibles condiciones de ataque del cinabrio, el tiempo en que se completa la reacción de lixiviación.

3.5.5. Comparación entre los resultados experimentales y los calculados mediante la ecuación (3.58).

Para comprobar como la ecuación (3.58) se ajustaba a los resultados experimentales se calcularon, utilizando la ecuación (3.59), los valores de K_Q . A continuación se calculó el valor de conversión para cada tiempo de reacción y cada experiencia, haciendo uso de los propios valores de K_Q calculados y de la ecuación siguiente:

$$x_{\text{calc}} = 1 - (1 - t K_Q \text{ calc})^3 \quad (3.60)$$

deducida a su vez de la ecuación (3.48), a partir de la cual hemos despejado la conversión.

Los valores calculados de K_Q se encuentran junto a los experimentales, para cada ensayo de laboratorio, en la tabla 3.71. - Como se puede advertir, la relación $(K_Q \text{ exp} - K_Q \text{ calc})/(K_Q \text{ exp})$ en ningún caso, más que en dos, supera el valor de 0,2 en valor absoluto y precisamente en las experiencias Ac470 y Ac570 que veíamos daban lugar a una energía de activación anormalmente alta al estudiar la variación de $(\ln K_Q)$ con $(1/T)$.

A partir de los valores de K_Q calculados de la tabla 3.71, se ha encontrado el valor de conversión que para cada experiencia y tiempo de conversión se puede hallar a partir de la ecuación --- (3.60). Estos valores de conversión experimental y calculada para cada tiempo de reacción se encuentran y comparan en las tablas --- 3.72 a 3.80. Pues bien, todos los pares de valores conversión experimental-conversión calculada se han representado en un sistema de coordenadas, dando lugar a la gráfica de la figura 3.108, en donde en abcisas tenemos los valores experimentales y en ordenadas los valores calculados mediante la ecuación (3.60). Como vemos en esta representación, el ajuste que se consigue es notable pues los puntos forman una nube compacta alrededor de la línea ideal, cuya pendiente evidentemente sería la unidad y que nos daría así mismo un ajuste perfecto entre ambos valores.



Tabla 3.71

Valores experimental y calculado de K_Q .

Experiencia	$K_Q \text{ exp}$ · 10^6	$K_Q \text{ cal}$ · 10^6	Experiencia	$K_Q \text{ exp}$ · 10^6	$K_Q \text{ cal}$ · 10^6
Ac360	-----	-----	Cc480	180060	184209
Ac370	68694	73165	Cc560	-----	-----
Ac380	156114	140609	Cc570	186342	169646
Ac460	-----	-----	Cc580	308373	326029
Ac470	110107	134463	Dc360	-----	-----
Ac480	253535	258413	Dc370	40555	42319
Ac560	-----	-----	Dc380	94079	81329
Ac570	322545	237984	Dc460	-----	-----
Ac580	404353	457362	Dc470	74290	77775
Cc360	-----	-----	Dc480	148071	149468
Cc370	49881	52155	Dc560	-----	-----
Cc380	111815	100233	Dc570	160393	137652
Cc460	-----	-----	Dc580	228153	264542
Cc470	80544	95852			



Tabla 3.72

Valores de conversión experimental y calculada para cada tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	Conversión . 10^3			
	Ac370		Ac380	
	Experimental	Calculada	Experimental	Calculada
1	268	204	361	365
2	497	378	620	629
3	615	525	808	807
4	722	646	925	926
5	796	745	992	974
7	881	884		
9	947	960		



Tabla 3.73

Valores de conversión experimental y calculada para cada tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	Conversión . 10^3			
	Ac470		Ac480	
	Experimental	Calculada	Experimental	Calculada
1	308	352	537	592
2	562	609	835	887
2,5			923	956
3	737	788	969	989
3,3			999	997
5	898	965		
6	950	993		
7	984	999		
7,6	999	---		



Tabla 3.74

Valores de conversión experimental y calculada para cada tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	Conversión . 10^3			
	Ac570		Ac580	
	Experimental	Calculada	Experimental	Calculada
1	571	558	770	840
2	892	856	993	999
2,7	999	954		



Tabla 3.75

Valores de conversión experimental y calculada para cada -
tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	Conversión . 10^3			
	Cc370		Cc380	
	Experimental	Calculada	Experimental	Calculada
1	255	148	317	272
2	402	281	570	489
3	513	400	777	658
4			876	785
5	665	596		
6			967	937
7	785	744		
7,5			996	985
9	861	851		
12	948	948		

Tabla 3.76

Valores de conversión experimental y calculada para cada tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	Conversión . 10^3			
	Cc470		Cc480	
	Experimental	Calculada	Experimental	Calculada
1	249	261	426	457
2	495	472	721	748
3	689	638	883	910
4	800	766	975	982
4,5			995	995
6	896	923		
8	955	987		
9	985	997		



Tabla 3.77

Valores de conversión experimental y calculada para cada tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	Conversión . 10^3			
	Cc570		Cc580	
	Experimental	Calculada	Experimental	Calculada
1	410	427	708	694
2	721	712	934	958
2,5			991	994
3	902	882		
4	983	967		



Tabla 3.78

Valores de conversión experimental y calculada para cada -
tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	Conversión . 10^3			
	Dc370		Dc380	
	Experimental	Calculada	Experimental	Calculada
1	128	122	243	225
2	244	233	463	413
3			648	568
4	431	427	750	693
6	587	585	902	866
7			946	920
8			978	957
9	751	763	999	981
13	895	909		
17	980	978		
20	991	996		



Tabla 3.79

Valores de conversión experimental y calculada para cada tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	Conversión . 10^3			
	Dc470		Dc480	
	Experimental	Calculada	Experimental	Calculada
1	206	216	425	385
2	382	398	683	655
3			850	832
4	652	673	946	935
5			989	984
6	829	848	998	999
9	963	973		
11	994	997		



Tabla 3.80

Valores de conversión experimental y calculada para cada tiempo de reacción.

Tiempo (min.)	Conversión . 10^3			
	Dc570		Dc580	
	Experimental	Calculada	Experimental	Calculada
1	347	359	533	602
2	629	619	865	896
3	821	798	965	991
4	938	909		
5	993	970		

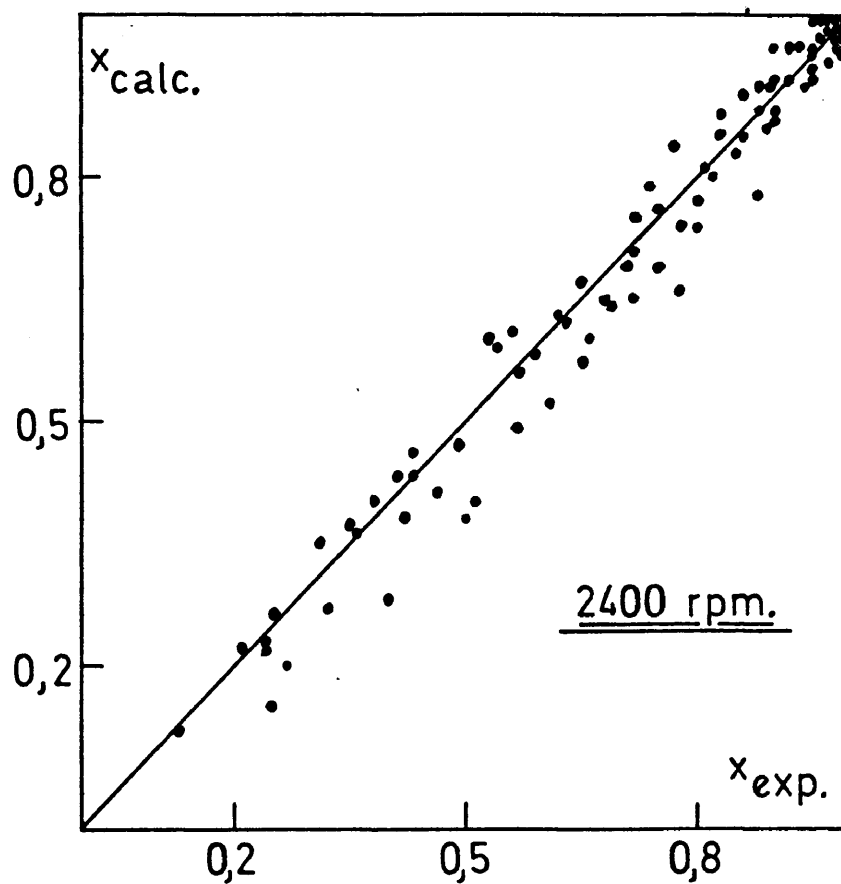


Figura 3.108.- Valores experimentales y calculados de conversión a 2400-rpm.



4. Conclusiones.

1.- La reacción de ataque del sulfuro de mercurio (II) con ácido bromhídrico es una reacción endotérmica y por lo tanto se favorece, de una forma apreciable, al aumentar la temperatura, pues la variación de entalpía estandar que la acompaña es positiva y de valor absoluto relativamente grande (+ 18.760 cal/mol.).

2.- La constante de equilibrio para la referida reacción, es relativamente baja, tanto a 25, ($1,62 \cdot 10^{-12}$); como a 50, ----- ($2,04 \cdot 10^{-11}$) y 100 °C, ($1,20 \cdot 10^{-9}$) respectivamente, lo que nos indica, según la expresión de dicha constante, que será necesario -- trabajar con concentraciones altas de iones bromuro e hidronio, o lo que es lo mismo, con concentraciones altas de ácido bromhídrico, si se quiere que la concentración de mercurio en la solución, en forma de bromomercuriato, sea apreciable y por lo tanto, el ata que posible.

3.- Se pone de manifiesto que, para la lixiviación del cinabrio, es necesaria la acción conjunta de un fuerte complejante -- del Hg (II) en medio ácido fuerte y no oxidante, o sea de los iones bromuro e hidronio, con lo que estamos en presencia de un agen te lixivante del mineral del mercurio que actúa de una forma combinada sobre el HgS: los iones bromuro complejan al mercurio y los iones hidronio se unen al azufre para formar sulfuro de hidrógeno, simultáneamente.

4.- De las variables físicas, velocidad de agitación y tamaño de partícula, la que más importancia tiene es la primera, lo cual ha permitido fijar las condiciones de trabajo en 1.200 y ---- 2.400 r.p.m. Un aumento en la velocidad de agitación por encima de las 2.000 r.p.m. no produce una modificación apreciable en la velo cidad de reacción, lo que indica que tiene lugar un cambio, en ese



límite, en el mecanismo del ataque, como posteriormente se comprueba, al pasarse de un control de transferencia de materia en la película de fluido a bajas revoluciones, a otro control por la reacción química en la superficie del sólido, a altas revoluciones.

5.- Tanto a 1.200, como a 2.400 r.p.m. se estudia la in---fluencia de las variables temperatura, concentración y tamaño de -partícula del sólido. En ambas situaciones de agitación, se pone -de manifiesto que un aumento de la temperatura desde 20 hasta 50 - $^{\circ}\text{C}$ o de la concentración desde 6 hasta 8 molar, provoca un aumento muy apreciable en la velocidad de ataque del cinabrio. Este hecho -está perfectamente de acuerdo con lo que cabía esperar de los cál- culos termodinámicos. Por el contrario, un aumento del tamaño de -partícula del sólido, a ambas revoluciones, provoca una disminu---ción en la velocidad de reacción, si bien es cierto, que esta de---pendencia es mucho menos acusada que en el caso de las otras dos -variables.

6.- Se pone de manifiesto que casi todas las experiencias -realizadas a 1.200 r.p.m. se ajustan al modelo cinético de nucleo- sin reaccionar para partículas de tamaño decreciente, cuando la e- tapa controlante es la difusión o transferencia de materia en la -película de fluido que rodea al sólido y cuando este es de tamaño- relativamente grande y se mueve a gran velocidad con respecto al -fluido. La expresión matemática de dicho modelo es:

$$1 - (1 - x)^{1/2} = K_D t \quad (4.1)$$

Concretamente el modelo cinético es válido para todas las- experiencias ensayadas excepto para aquellas que han sido realiza- das con una concentración 6 molar y a temperaturas de 20 ó 30 $^{\circ}\text{C}$.

7.- En condiciones de agitación de 1.200 r.p.m., temperatuu

ra de 20 ó 30 °C y concentración 6 molar, el modelo cinético no es válido porque se detecta la formación sobre la superficie de las partículas y en el transcurso de la reacción, de un sólido pulveru lento de un color blanco-amarillento que disminuye la superficie activa de aquellas, retardando e incluso impidiendo su ataque por el ácido. Se sospecha que este sólido puede ser azufre.

8.- Se estudia a 1.200 r.p.m. y en las condiciones en que se cumple el modelo, la dependencia de la constante K_D de la ecuación (4.1) con la temperatura, encontrándose una energía de activación de 6,4 Kcal/mol. lo que sugiere un control de la reacción por la etapa de transferencia de materia.

9.- Se estudia, así mismo, la dependencia de la constante K_D con el tamaño de partícula y la concentración a 1.200 r.p.m., - lo que conduce, junto a lo expuesto en el punto anterior, a la expresión de dicha constante en función de todas las variables mencionadas y de otra, $((C_{Af})_0)$, la cual se calcula analítica y gráficamente y es aquella concentración para la cual el valor de K_D , en distintas condiciones, se hace cero. A 1.200 r.p.m. esta concentración es 4,60 moles/litro. Es decir, que la expresión de K_D en las condiciones en que se cumple el modelo es:

$$K_D = 12,06 e^{(-3211/T)} (C_{Af} - 4,60)^{1,274} R_o^{-0,614} \quad (4.2)$$

10.- En función de lo anteriormente expuesto, la ecuación empírica representativa del ataque del cinabrio por el ácido bromhídrico en función del tiempo, a 1.200 r.p.m., para fracciones de partículas de sólido con radios medios comprendidos entre 55 y 175 micras, para temperaturas entre 20 y 50 °C y para concentraciones entre 6 y 8 molar, es la siguiente:

$$1 - (1 - x)^{1/2} = 12,06 e^{-(3211/T)} (C_{Af} - 4,60)^{1,274} R_o^{-0,614} t \quad (4.3)$$



con la única excepción de los ataques realizados a 20 ó 30 °C y a la vez con concentración 6 molar en ácido bromhídrico.

11.- La comparación entre los resultados experimentales y los calculados, tanto de K_D como de conversión, muestra una excelente aproximación entre ambos, que confirma la validez de las ecuaciones (4.1) a (4.3).

12.- Se pone de manifiesto que la mayoría de las experiencias realizadas a 2.400 r.p.m. se ajustan al modelo de núcleo sin reaccionar para partículas de tamaño decreciente, cuando la etapa controlante del proceso es la reacción química en la superficie -- del sólido. La expresión matemática que define dicho modelo es:

$$1 - (1 - x)^{1/3} = K_Q t \quad (4.4)$$

Este modelo cinético es válido para todas las experiencias que no se han realizado con una concentración 6 molar de ácido y a cualquier temperatura y tamaño de sólido.

13.- Con una concentración 6 molar, el modelo no es válido porque, tal como ocurría a 1.200 r.p.m., a 2.400 r.p.m. se observa también la formación de compuestos sólidos, sin identificar, sobre la superficie de las partículas y con idéntica influencia sobre el ataque, es decir, lo retardan e incluso lo impiden.

14.- En las condiciones en que se ensaya el modelo, cuya ecuación representativa es la (4.4), se estudia la dependencia de la constante K_Q con la temperatura, encontrándose para el ataque, -- según la reacción de lixiviación, una energía de activación de --- 11,5 Kcal/mol., lo que indica un control del proceso por la etapa de reacción química en la superficie del sólido.



15.- La dependencia de la constante K_Q con la temperatura, tamaño de partícula y concentración, sin olvidar así mismo el valor de la concentración que hace que la constante K_Q se anule en distintas condiciones, nos lleva a concluir que la expresión general de esta constante es:

$$K_Q = 426.930 e^{(-5778/T)} (C_{Af} - 6,08)^{0,890} R_o^{-0,473} \quad (4.5)$$

a partir de la cual se calcula el valor del factor de frecuencia de la ecuación de Arrhenius, el cual resulta ser igual a -----
 $5,945.10^7$.

16.- La ecuación empírica representativa del ataque del cinabrio por el bromuro de hidrógeno en función del tiempo, a 2.400-r.p.m., para fracciones de partículas de sólido comprendidas entre 55 y 175 micras, para temperaturas entre 20 y 50 °C y para concentraciones entre 7 y 8 molar, es la siguiente:

$$1 - (1 - x)^{1/3} = 426.930 e^{(-5778/T)} (C_{Af} - 6,08)^{0,890} R_o^{-0,473} t \quad (4.6)$$

17.- La comparación entre los resultados experimentales y los calculados, tanto de K_Q como de la conversión, muestran una excelente aproximación entre ambos, lo que confirma la validez de -- las ecuaciones (4.4) a (4.6).

18.- Se ha conseguido fundir el sulfuro de mercurio, a una temperatura de unos 850 °C y bajo su propia presión de vapor, en una ampolla de cuarzo de unos 12,6 mls. de volumen. De esta manera se obtienen en la fusión unas masas negras con tonalidades rojizas que mediante microscopía electrónica de barrido ponen de manifies- to una gran compacidad y una morfología policristalina.

19.- Las masas, formadas por grandes cristales orientados-



hacia donde se inició la solidificación, han sido identificadas como la variedad hexagonal del sulfuro de mercurio (cinabrio), mediante difracción de Rayos X. La diferencia en el color con respecto al cinabrio rojo, se interpreta como un fenómeno de policristalinidad. Así, mientras que los monocristales son rojos, las masas policristalinas son negras.

5. Recomendaciones.

Como consecuencia del trabajo realizado durante los últimos años y que ha servido para poder confeccionar la presente Memoria - para optar al Grado de Doctor en Metalurgia, han surgido toda una serie de problemas que o bien por su complejidad o bien por su extensión, son merecedores de una atención especial al margen de lo que constituye el objeto del trabajo que aquí se desarrolla y por lo tanto podrían muy bien quedar abiertos a nuevas investigaciones.

Entre estas nuevas líneas de investigación, merecen especial mención las siguientes:

i) Sería muy interesante, desde un punto de vista de investigación básica más que de investigación aplicada, analizar y así poder determinar, la composición exacta del sólido pulverulento que se forma sobre la superficie de las partículas cuando el cinabrio es atacado en las condiciones más suaves de entre todas las ensayadas, es decir, a concentración 6 molar y a 20 ó 30 °C. Este conocimiento nos permitiría poder formular las reacciones por las cuales se forma.

ii) Otra vía que queda abierta a la investigación, es la de conocer el mecanismo íntimo del proceso de ataque del sulfuro de mercurio, al cual tan sólo es posible llegar conociendo tanto las reacciones que se mencionan en i), como otras que tienen lugar en las condiciones más enérgicas de ataque.

iii) Un nuevo aspecto que sería conveniente, así mismo, estudiar, es el relacionado con la cinética de lixiviación, no ya del sulfuro de mercurio puro, sino del cinabrio que se encuentra en forma mineral en la corteza de la Tierra. Evidentemente, que en este caso, la posibilidad de obtener los distintos tamaños de partículas necesarios para el estudio cinético, sería muy remota, lo que conduciría a tener que desarrollar nuevos modelos cinéticos, con sus co-



respondientes ecuaciones matemáticas, que considerasen no tamaños de partícula estrechos, sino márgenes muy grandes en las dimensiones de estas partículas, e incluso, la acción de la ganga inerte al reactivo empleado para el ataque.

iv) También sería muy interesante poner un poco de orden y aclarar de una forma definitiva, todo lo relacionado con el diagrama presión-volumen-temperatura del sulfuro de mercurio, lo que nos permitiría conocer su punto triple y por lo tanto las mejores condiciones para la fusión y solidificación de este compuesto.

v) Hemos dejado intencionadamente para el final, la mención que es necesario hacer a la aplicación más inmediata que todo nuestro trabajo tiene, es decir, el diseño y puesta en marcha de un reactor a escala piloto para el ataque del mineral de mercurio.

Esta investigación, actualmente, ya se encuentra en marcha, aunque es necesario decir que todavía no se tienen los suficientes datos sobre ella como para su completa inclusión en la presente Memoria, si bien es cierto que a continuación adelantamos algo sobre lo que se lleva realizado hasta el momento.

El diseño previo del reactor se ha realizado en función de los datos cinéticos que se han ido encontrando a lo largo de toda la experimentación. Desde este punto de vista, se han tenido en cuenta dos variables: la primera, relativa a la variación de la conversión con respecto al tiempo y la segunda, el tiempo que tarda en atacarse una determinada cantidad de este sólido. Con aquella, se puede diseñar en cuanto a la forma, con esta, en cuanto al tamaño del reactor, puesto que en un principio se conoce el tiempo de residencia, es decir, el tiempo que el mineral debe permanecer dentro del reactor.

Como ya se ha puesto de manifiesto, en casi todas las experiencias la conversión alcanza un valor elevado a los pocos minutos



de haber comenzado el ataque. Por esto, pensamos, que en los comienzos de la reacción no sería necesario tener una gran agitación e incluso ninguna y que conforme progresase el ataque y para que el rendimiento en la recuperación del mercurio fuese total, esta agitación debía aumentar. De esta forma el reactor se ha dividido, en un principio, en dos partes. En la primera, se establece un flujo clásico de pistón y en la segunda parte un flujo de mezcla completa, existiendo entre ambas situaciones, una intermedia que hace que conforme el sólido junto con la disolución avanzan a través del reactor, la agitación sea progresivamente más enérgica, ya que en el momento adecuado se establece una especie de lecho fluidizado, que aparte de ayudar a la pulpa a recorrer el reactor, hace que la turbulencia, y por lo tanto la velocidad de reacción, sea gradual y relativamente mayor.

El segundo factor, tiempo máximo de ataque en las condiciones más desfavorables de reacción, ha condicionado el tamaño o la longitud del reactor, tanto en flujo de pistón como de mezcla.

En función de estas consideraciones, se pensó, que la forma del reactor podría ser la que se muestra en la figura 5.1. Esencialmente consta de las siguientes partes:

i) Boca de alimentación (A), por donde serán introducidas las sustancias reaccionantes de una forma continua: la solución de ataque en forma de lluvia y el mineral triturado y distribuido adecuadamente.

ii) Cuerpo del reactor en flujo de pistón (D), (E) y (F). - Esta parte del reactor está constituida, a su vez, por otras tres, a través de las cuales las sustancias reaccionantes se moverán en la primera y tercera partes por gravedad y en la segunda (E), porque se provocará, inyectando en (G) un gas inerte, un lecho fluidizado que arrastre hacia la parte alta de esta rama a la pulpa. La longitud total de las tres ramas es de unos 7 metros, que en función del

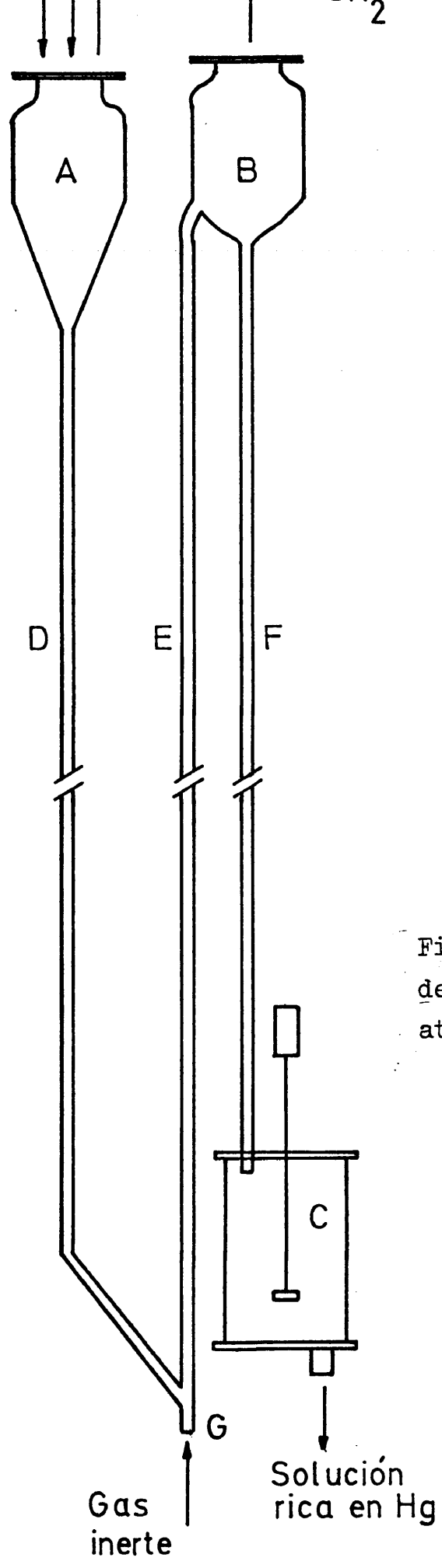


Figura 5.1.- Esquema del reactor para el ataque del cinabrio.



caudal del fluido, dá un tiempo de residencia aproximado de tres minutos, con lo cual se espera conseguir solubilizar en un 70 % el mercurio contenido en el mineral.

iii) Reactor de mezcla (C). Esta es la última parte del conjunto y a la cual van a parar el sólido sin atacar y la ganga (ambos provienen del reactor en flujo de pistón). Este será un reactor cilíndrico de aproximadamente 8 litros de capacidad, agitado violentamente y en el cual el mineral es atacado durante 5 ó 6 minutos más. De esta parte del reactor saldrá una disolución rica en mercurio (40-50 g./l.) que una vez filtrada o sedimentada y eventualmente purificada, será sometida a un proceso de electrólisis que permite precipitar el mercurio al estado metálico. Con el bromo que se obtiene en el ánodo y mediante su reacción con el H_2S que se produce en la lixiviación, se recupera el HBr usado en el ataque.

En un principio, el reactor se ha construido considerando tan sólo que la reacción se podría realizar poniendo en contacto el sólido y la solución de lixiviación mediante un flujo de pistón tratando de esta forma de obtener la eficacia de esta parte del reactor. Experiencias previas nos han mostrado que el rendimiento, en estas condiciones, es extremadamente alto, tanto que de momento nos hemos decidido a prescindir de la otra parte que trabaja en flujo de mezcla.

El montaje experimental para el ataque del sólido se puede observar en la figura 5.2, mostrandose en las figuras 5.3 y 5.4, diversos aspectos parciales del mismo.

Por último es necesario hacer dos puntualizaciones: sobre los gases que se producen en la reacción y sobre el nitrógeno que se inyecta en (G). Con respecto a los primeros se recogen sobre hidróxido sódico, cosa que industrialmente no ocurrirá, pues el H_2S que se produce será utilizado para regenerar el HBr, como se ha di-

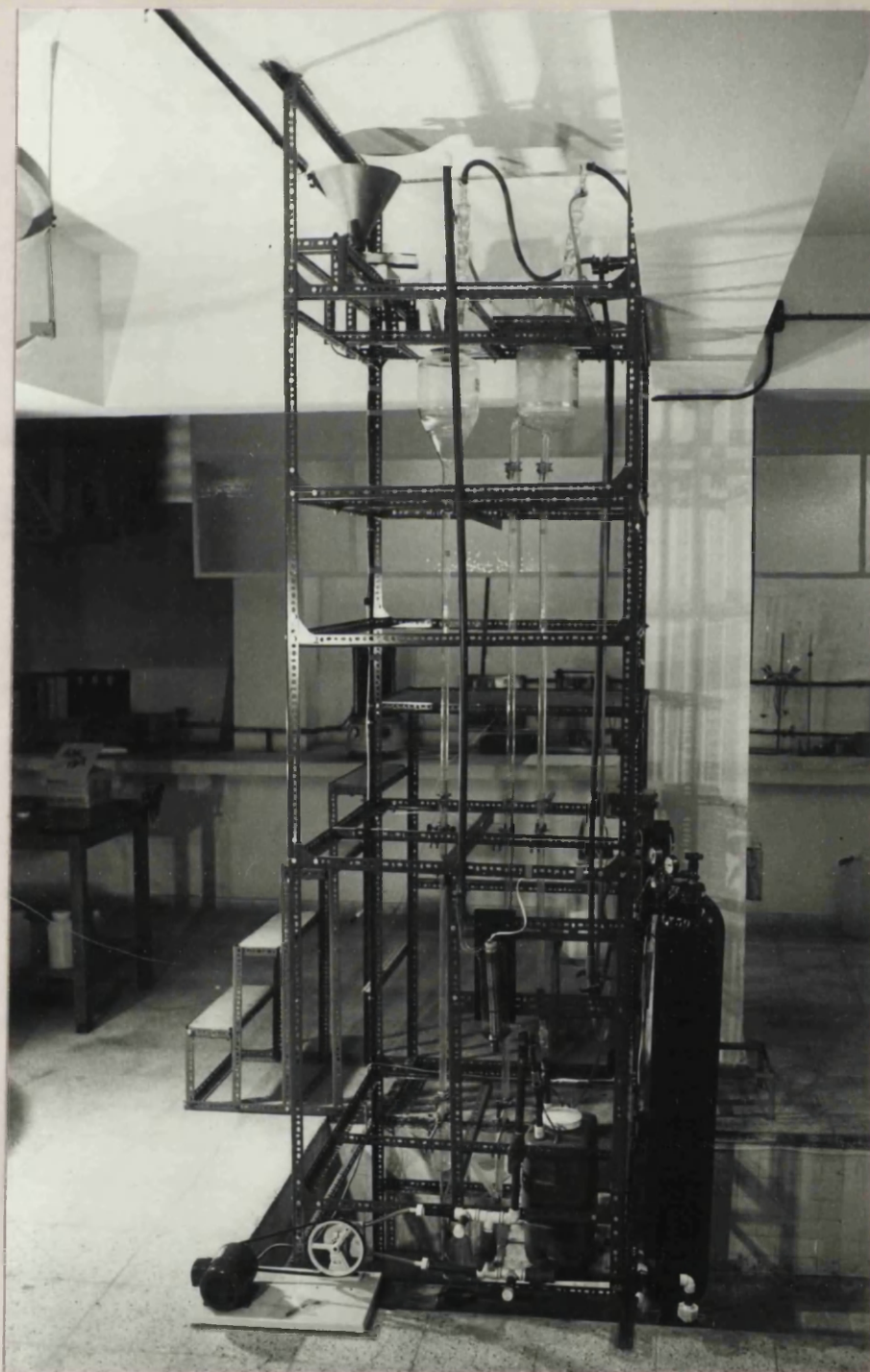


Figura 5.2.- Reactor a escala piloto para el ataque del cinabrio.

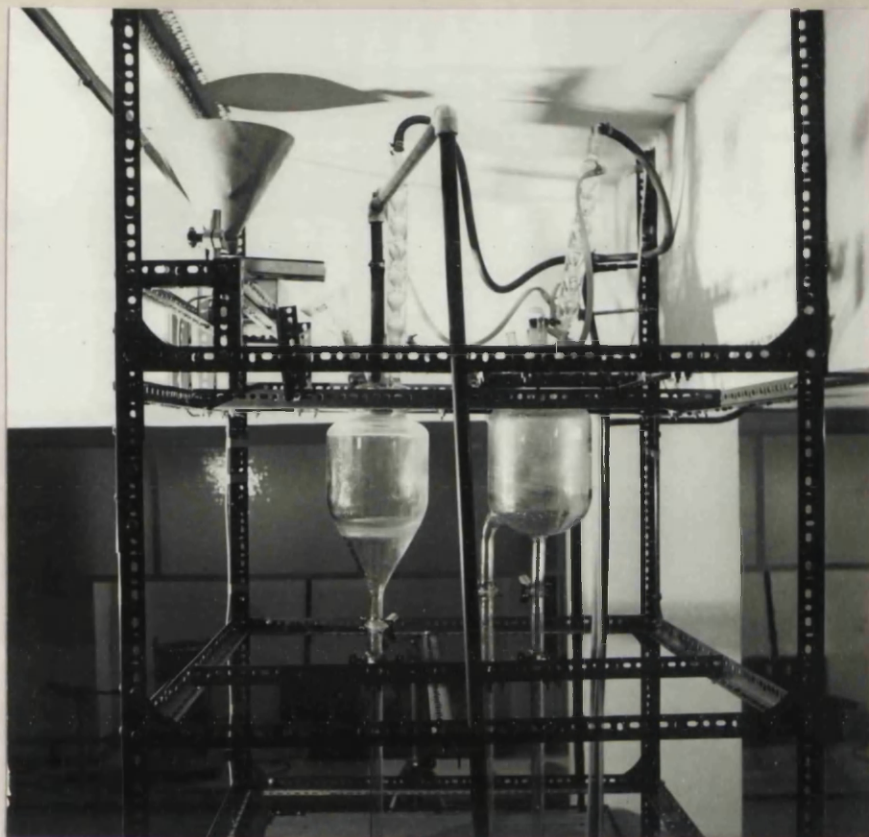


Figura 5.3.- Aspectos parciales del reactor para el ataque del cinabrio.

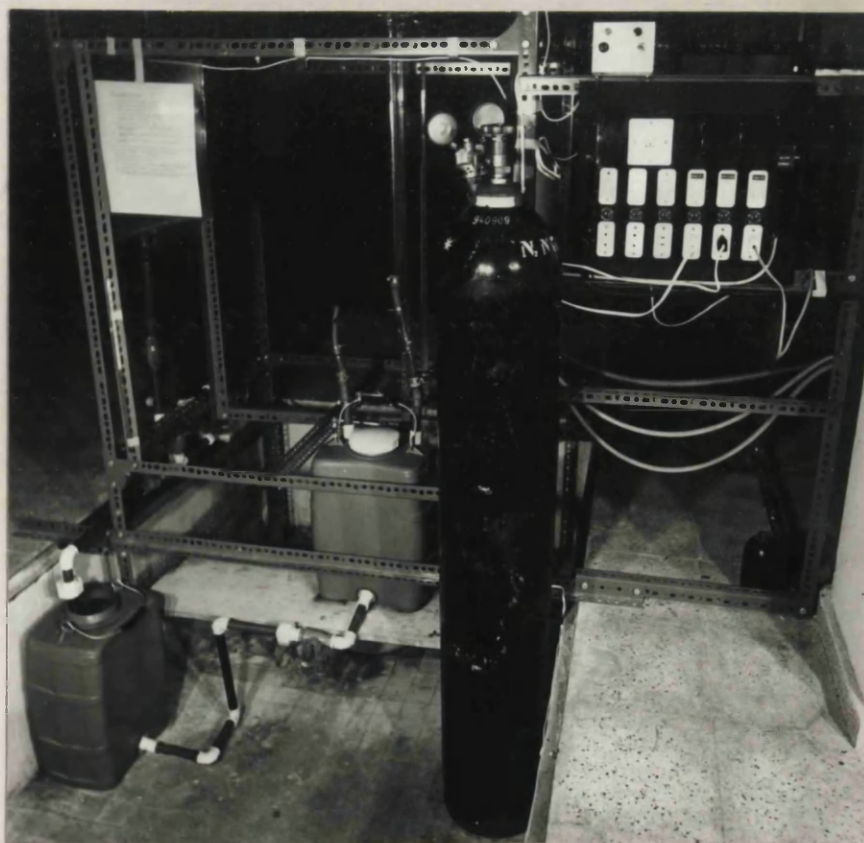


Figura 5.4.- Aspectos parciales del reactor para el ataque del cinabrio.



cho.

Con respecto al nitrógeno, es lógico pensar que industrialmente no sería utilizable pues haría encarecer considerablemente el proceso. Se tiene ya en proyecto una instalación trabajando en continuo y entonces será el momento de resolver este problema, bien utilizando otros gases como el propio H_2S producido, quizás aire o bien, incluso, disoluciones frescas parcialmente enriquecidas en mercurio, inyectadas a baja presión para que sea posible el arrastre en la columna en que el fluido circula en contra de la gravedad.

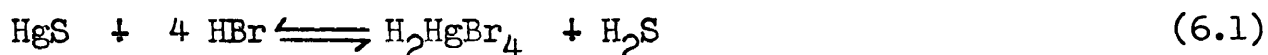
Con referencia a las variables de trabajo, una vez fijadas temperatura y concentración de los reactivos, son de la máxima importancia otras dos, a saber, caudal de líquido y caudal de sólido que debe ser atacado, dependiendo estrechamente uno de otro e intervinando conjuntamente en el diseño del reactor y como consecuencia en el rendimiento que pueda ofrecer este.

6. Apéndice.

6.1. Aparato experimental.

6.1.1. Acotación de los errores del método de medida.

Para comprobar la bondad del método de seguimiento del proceso con el tiempo de reacción, basado como se sabe en la medida del volumen de gas producido en el reactor, se utilizó la reacción del ataque del sulfuro de mercurio (II) por el ácido bromhídrico, que como sabemos responde a la siguiente formulación:



Pues bien, las primeras experiencias realizadas para acotar el error del método nos llevaron a obtener unos valores de volumen de gas desprendido muy por encima de lo que preveíamos se iba a desprender según la estequiometría de la reacción (6.1). No obstante pudimos constatar que este hecho no era en verdad un error, puesto que no se había tenido en cuenta que el H_2S gaseoso producido en la reacción, arrastra hasta la bureta de Hempel del aparato experimental una cantidad relativamente grande de vapor de agua. Entonces es preciso, para saber el verdadero volumen de H_2S desprendido, hacer las correspondientes correcciones en la medida tomada. Haciendo uso de los valores tabulados en la bibliografía (6.1) relativos a la presión de vapor de agua (P_v) a cada temperatura y de la presión atmosférica a que cada ensayo se realiza (P_{at}), se puede saber el tanto por ciento en volumen de vapor de agua que existe en el volumen total de gas medido (V''). Tanto por ciento que se calcula haciendo uso de la siguiente expresión:

$$\% = \frac{P_v}{P_{at}} \cdot 100 \quad (6.2)$$

con lo cual el volumen de sulfuro de hidrógeno (V') desprendido en

la reacción nos vendrá dado por:

$$V' = V''(1 - \% \cdot 10^{-2}) \quad (6.3)$$

Las presiones de vapor de agua saturado a diversas temperaturas están reflejadas en la tabla 6.1.

No obstante, y aun teniendo en cuenta la anterior causa de error, se encontraban todavía desviaciones por defecto en las medidas, aunque en verdad no eran muy apreciables. Este nuevo problema tampoco tuvo una solución difícil, pues habíamos visto ya en la bibliografía (6.2), que la solubilidad en agua del sulfuro de hidrógeno es bastante elevada, aunque esta solubilidad disminuya algo en soluciones acuosas de ácidos (como en nuestro caso). Esto nos explica el defecto en el volumen total de gas medido, pues hasta que la solución lixiviante no se saturaba en H_2S , no se empezaban a producir sobrepresiones en la bureta de Hempel, que nos mostrase un aumento de volumen apreciable proveniente del reactor.

El problema quedó resuelto saturando la solución atacante, antes de que comenzase la reacción, con sulfuro de hidrógeno en las mismas condiciones de agitación y temperatura bajo las cuales iba a transcurrir el proceso. Para hacer esta saturación se utilizó, según se puede ver en la figura 3.8, una de las bocas del reactor (E), que estaba comunicada mediante una llave con un aparato generador de gases de Kipp (K).

En función de lo expuesto, se realizaron con el fin de acotar el error del método, una serie de experiencias, concretamente once. Los resultados de todos estos ensayos, así como alguna de las condiciones en que se realizaron se encuentran reflejados en la tabla 6.2. Los tamaños de partícula de estas experiencias fueron variables y comprendidos entre 0 y 400 micras, aunque como sabemos este dato no influye en el volumen de gas obtenido sino más bien en el tiempo de reacción.



Tabla 6.1

Variación de la presión de vapor de agua saturado, en m.m. de Hg, en función de la temperatura (6.1), en °C.

Temperatura	Presión de vapor
20	17,535
25	23,756
30	31,824
35	42,175
40	55,324
45	71,880
50	92,510

Tabla 6.2

Condiciones y resultados de las experiencias realizadas para acotar el error del método de medida.

Ensayo	Temper.	Peso	Volum.	Volum.	Vol. H ₂ S	Error
	°C	HgS g.	de gas mls.	H ₂ S mls.	teórico mls.	%
B-01	40	0,7764	99,0	91,30	91,60	-0,33
B-02	20	0,7492	86,0	83,90	82,70	+1,44
B-03	50	0,6964	99,0	86,05	85,20	+0,95
B-04	30	0,7523	90,5	86,43	86,41	+0,02
B-12	30	0,7001	84,2	80,53	80,31	+0,13
B-13	40	0,7091	90,6	83,53	83,89	-0,43
B-14	50	0,7049	99,4	86,41	86,17	+0,28
B-24	50	0,6998	98,8	85,96	85,13	+0,97
B-34	50	0,6617	94,4	81,92	81,85	+0,09
B-43	40	0,7031	89,2	82,23	83,28	-1,26
B-44	50	0,6620	92,2	80,16	80,92	-0,94



Según se puede apreciar en la tabla 6.2, para pesos más o menos parecidos de HgS , el volumen de gas recogido difiere en algunos mililitros. Esto es así porque el volumen es función, como ya dijimos, de las condiciones de temperatura y de presión atmosférica bajo las cuales transcurrió la reacción. En cuanto a los errores cometidos en el método de medida, podemos constatar que nunca son mayores del 1,5 %, ya sea por exceso o por defecto. Este error, que desgraciadamente es muy difícil de rebajar incluso utilizando otros métodos análiticos, no tiene en el tipo de cálculos que hemos realizado en el Apartado 3 de esta Memoria, una incidencia importante.

Estos errores a parte de producirse por las desviaciones intrínsecas al propio método de medida pueden no obstante estar provocadas por los siguientes hechos:

- i) Error de pesada, ya que un defecto o exceso en el peso de sólido de 10 mg. puede hacer variar el volumen recogido en unos 10 mls.
- ii) Error de paralaje al hacer las lecturas de volumen en la bureta de Hempel.
- iii) Desprendimiento de vapores de HBr durante la reacción, aunque este error por sí sólo tiene muy poca importancia al ser este ácido muy estable en solución acuosa.

Por último, no debemos olvidar que la saturación de la solución de lixiviación con H_2S para que no se produzcan errores en la medida de gas, puede ser motivo de otro error paralelo, pues en buena lógica sería posible que la reacción (6.1) se viese afectada en sentido contrario al que en principio se produce, es decir, se desplazase en alguna extensión de derecha a izquierda. Esto podría en su caso haber afectado al razonamiento cinético que se hizo en el Apartado 3. Así para poder constatar este hecho se realizaron tanto a 1200 rpm. como a 2400 rpm., sendos ensayos: con saturación



de la solución lixiviente con ácido sulfhídrico antes del ataque y sin saturación antes del ataque. Todos estos ensayos se realizaron en unas condiciones intermedias, es decir, concentración de ácido-7 molar, temperatura de 30 °C y con un tamaño medio de partícula - comprendido entre 200 y 250 micras. Los valores de conversión que se obtienen para cada tiempo de reacción en los ensayos aludidos - se encuentran en las tablas 6.3 y 6.4 y la representación corres--pondiente de estos datos en las figuras 6.1 y 6.2. De unas y otras y al ser practicamente en los dos regímenes de agitación los valo--res de conversión iguales, se puede sacar la conclusión de que la saturación o no de la solución de lixiviación por el H_2S no influ--ye en la velocidad de reacción.

6.1.2. Ejemplo de cálculo de la conversión a partir del volumen de gas medido.

A continuación nos proponemos ilustrar con un ejemplo los cálculos que es necesario realizar para obtener los valores de conversión a partir de los volúmenes de gas medidos en la bureta de - Hempel, en cada tiempo de reacción.

Para ello, hemos elegido los datos de una experiencia cualquiera, en este caso la Da470, es decir, una experiencia que transcurrió a partir de un sólido cuyo tamaño de partícula estuvo com--prendido entre 300 y 400 micras, a 1200 rpm., a una temperatura de 40 °C y con una concentración de HBr igual a 7 moles/litro. Antes--de poner el sólido a reaccionar con la solución atacante ya situa--da dentro del reactor y adecuadamente agitada y caliente, se satu--ró la solución con H_2S gaseoso durante unos 45 minutos. El peso - de sólido que se atacó en esa experiencia fue de 0,6045 g. de HgS - y la presión atmosférica que en esos momentos, antes de comenzar - el ensayo, teníamos en el laboratorio era de 703,9 m.m. de Hg. Es--te último dato se pedía en el momento adecuado al Instituto Nacio--



Tabla 6.3

Valores de conversión para cada tiempo de reacción, saturando y no saturando la solución con H_2S a 1200 rpm.

Tiempo (min.)	Conversión . 10^3	
	Saturando	Sin saturar
2	326	365
4	490	523
7	689	798
10	825	850
14		949
18	962	991
23	984	
25		1000



Tabla 6.4

Valores de conversión para cada tiempo de reacción, saturando y no saturando la solución con H_2S a 2400 rpm.

Tiempo (min.)	Conversión . 10^3	
	Saturando	Sin saturar
1	244	265
3	512	521
5	657	705
7	814	844
9	901	918
12	942	976
15	986	995

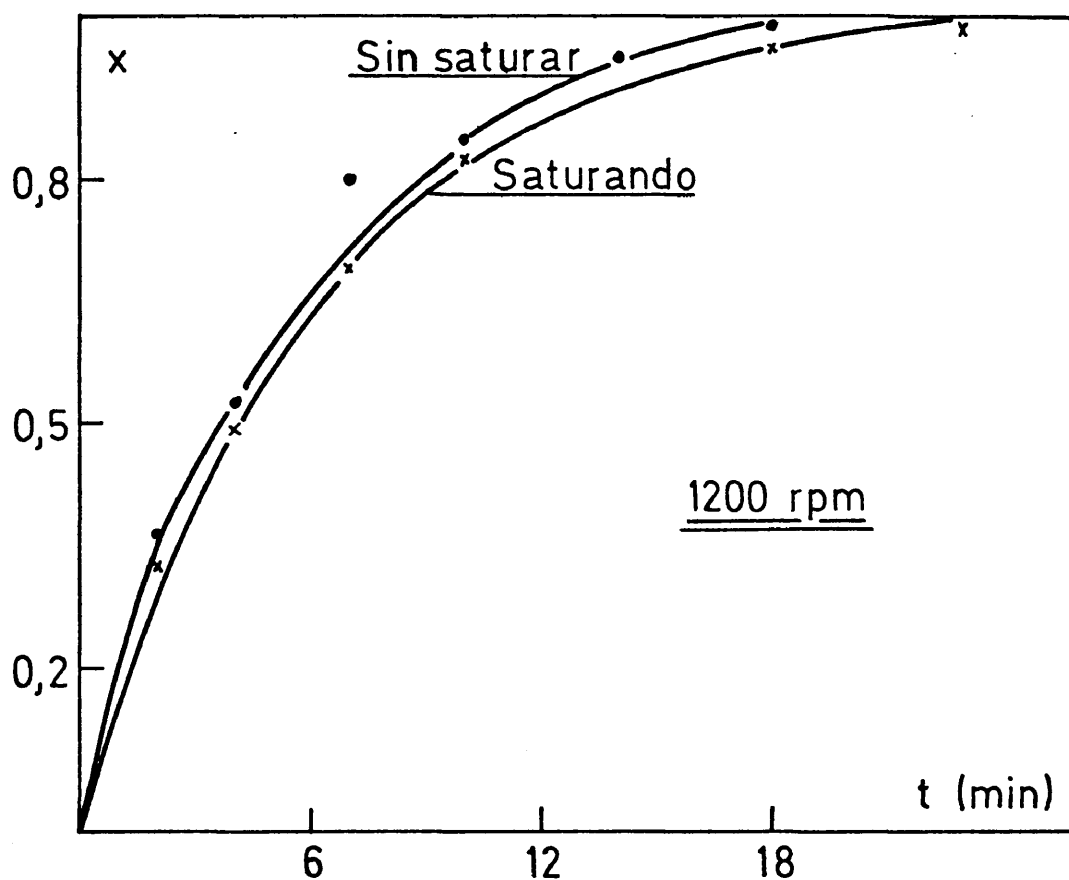


Figura 6.1.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción con saturación y sin saturación de solución.

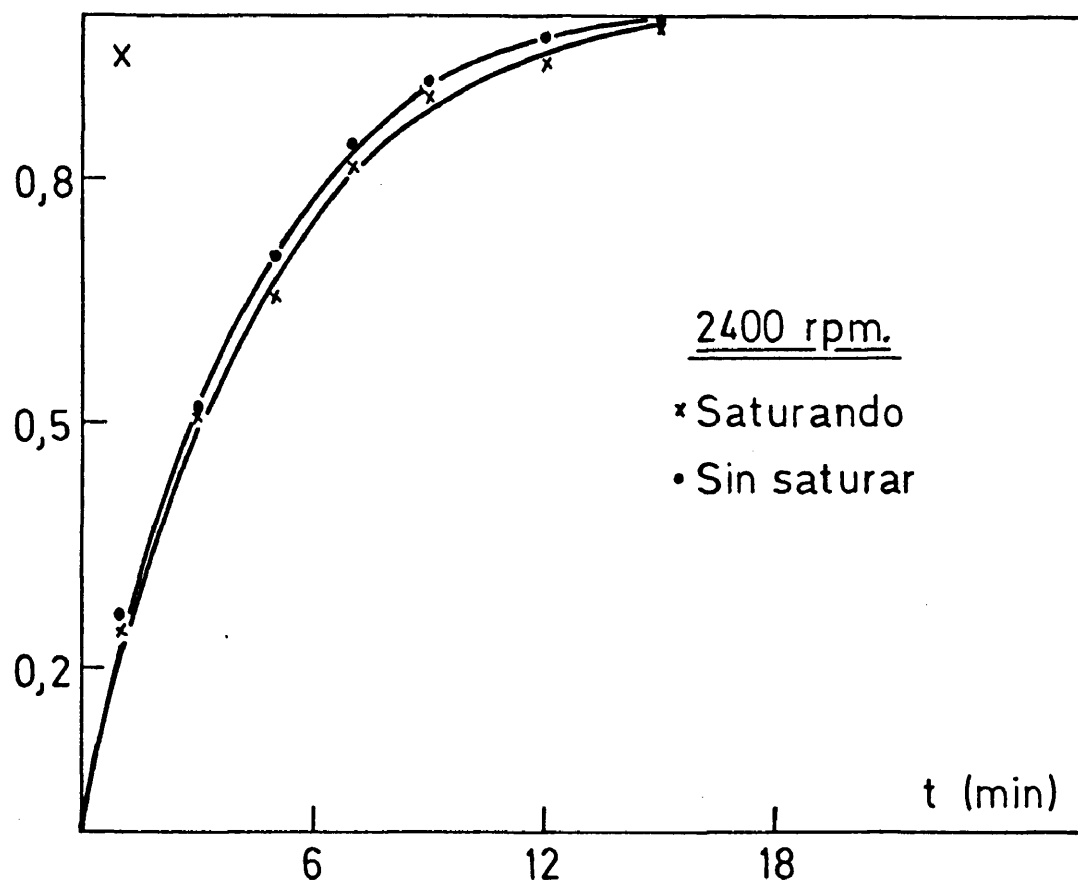


Figura 6.2.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción con saturación y sin saturación de la solución.

nal de Meteorología que se encuentra a apenas unos metros de nuestros laboratorios.

A partir de los datos de que disponemos antes de comenzar el ensayo, ya es posible calcular el volumen de gas sulfhídrico -- que se va a producir en la reacción. Este volumen en condiciones normales, sabiendo que el peso molecular del sulfuro de mercurio es igual a 232,65, que el peso molecular del sulfuro de hidrógeno es 34,08 y que un mol ocupa en condiciones normales 22.400 mls., -- vendrá dado por:

$$V = 22.400 \frac{p \cdot P_{m_{H_2S}}}{P_{m_{HgS}} \cdot P_{m_{H_2S}}} = 22.400 \frac{0,6045 \cdot 34,08}{232,65 \cdot 34,08} = 58,196 \text{ mls.}$$

Experimentalmente, una vez que comienza la reacción, se midieron los volúmenes de gas (V'') que se indican en la tabla 6.5 -- para cada tiempo de reacción.

Así a partir de los valores de V'' se calculan los valores de V' haciendo uso de las expresiones (6.2) y (6.3). Despejando V' a partir de ellas nos queda:

$$V' = V'' \left(1 - \frac{P_{v_{H_2O}}}{P_{at}} \right) \quad (6.4)$$

Es decir, que a los 5 minutos de reacción como se han desprendido 37,8 mls. de gases (V'') y como sabemos por la tabla 6.1-- que a 40 °C la presión de vapor de agua vale 55,32 m.m. de Hg y -- que además en ese momento la presión atmosférica valía 703,9 m.m.-- de Hg, entonces:

$$V' = 37,8 \left(1 - \frac{55,32}{703,9} \right) = 34,83 \text{ mls.}$$

es decir, que de los mililitros de gas medidos, 34,83 son de H_2S --



Tabla 6.5

Valores experimentales encontrados en la experiencia Da470.

Tiempo min.	Volumen de gas recogido H_2S	Volumen de cond. exp. H_2S	Volumen de en c.n.	Conversión . 10^3
1	5,8	5,34	4,32	74
2	11,8	10,87	8,78	151
3	20,8	19,07	15,48	266
4	29,0	26,72	21,59	371
5	37,8	34,83	28,14	483
6	43,8	40,36	32,60	560
7	53,0	48,83	39,45	678
8	59,6	54,92	44,36	762
9	65,2	60,08	48,53	834
10	70,0	64,50	52,10	895
12	74,2	68,37	55,23	949
14	78,6	72,42	58,50	1005



si se miden en las condiciones experimentales. Ahora bien este volumen en condiciones normales se hallará utilizando la conocida expresión $P.V/T=cte.$, con lo que en nuestro caso:

$$V = \frac{273}{760} \cdot \frac{703,9}{313} \cdot 34,83 = 28,14 \text{ mls. en c.n.}$$

Ahora bien como en un principio habíamos visto que el ataque total del sólido daría lugar en condiciones normales a 58,196-mls. de H_2S , entonces la conversión x , a los 5 minutos de comenzada la reacción será igual a

$$x = \frac{28,14}{58,196} = 0,483$$

Es evidente que de la misma forma que se operó con el dato obtenido de volumen a los 5 minutos de reacción, se operará con -- los demás datos del ensayo en particular y con los datos de todos los ensayos en general, aunque eso sí, teniendo en cuenta las condiciones de presión atmosférica y temperatura de cada ensayo.

6.2. Determinación gravimétrica de mercurio.

6.2.1. Introducción.

El reactivo utilizado para la determinación gravimétrica -- del mercurio fué el ioduro de trimetilfenilamonio. Este reactivo -- fué utilizado por Pass y Ward (6.3) para determinar cadmio en presencia de cinc y posteriormente por Solarek (6.4) para la determinación gravimétrica de bismuto. White y Zuber (6.5) lo utilizaron -- igualmente para la determinación de oro. Más tarde estos mismos autores (6.6) lo han utilizado para la determinación de mercurio, -- plomo y platino en forma de complejos halurados. En el caso del -- mercurio la bibliografía cita una serie de reactivos orgánicos que



precipitan sus complejos halurados, pero que no tienen un grado suficiente de selectividad (6.7). En nuestro caso se ha utilizado el método citado de White y Zuber (6.6) con algunas modificaciones.

Este método de análisis de mercurio se utilizó sobre todo para la comprobación de los datos de conversión obtenidos por medio del desprendimiento de H_2S . Así para cada tiempo de reacción se extraía del matraz reactor la cantidad suficiente de solución para poder calcular su contenido en mercurio. Una vez calculada esta cantidad de mercurio en todo el volumen de solución que hay dentro del matraz de reacción, se obtenía el respectivo valor de conversión por un simple cociente entre este valor y el total de mercurio introducido en el reactor al comienzo del ataque.

6.2.2. Parte experimental.

6.2.2.a. Reactivos.

El ioduro de trimetilfenilamonio se preparó de la siguiente forma (6.8): se toman 19,6 mls. de anilina y se ponen en un matraz esférico de reacción de un litro de capacidad. El matraz se calienta al "baño de maría" hasta 50 °C y se añaden simultánea y lentamente 91,2 mls. de ioduro de metilo y 500 mls. de una solución de hidróxido sódico 2 molar. Se mantiene la mezcla de reactivos reaccionando a reflujo durante 4 ó 5 horas al cabo de las cuales se deja enfriar el matraz, recogiendo el ioduro de trimetilfenilamonio en forma de un sólido cristalino de color blanco. El precipitado se filtra y se lava con éter etílico.

La solución precipitante se prepara disolviendo 60 g. de ioduro potásico y 25 g. de ioduro de trimetilfenilamonio en un litro de agua destilada.

La solución lavadora se prepara diluyendo una parte de



solución precipitante en cuatro partes de agua. La solución es estable por varias semanas.

La solución lavadora de tolueno se prepara añadiendo 25 -- mls. de etanol a un litro de tolueno.

6.2.2.b. Procedimiento.

Se toma una muestra que contenga de 20 a 60 mg. de mercurio en forma de bromomercuriato. A continuación se añaden 30 mls. de solución precipitante y se agita apareciendo un precipitado de color crema, que puede no flocular si la temperatura es elevada. -- Cuando ocurre esto último, se añade hielo hecho con agua destilada con el fin de que el precipitado flocule y pueda ser fácilmente -- filtrado, lo que se hace en un embudo de placa filtrante porosa -- (poro número 3), previamente tarado.

A continuación se lava el precipitado con 10 mls. de solución lavadora y se repite la operación con 20 mls. de solución lavadora de tolueno. Por último, se seca el precipitado a unos 100 -- °C y se pesa. El factor de conversión para el mercurio es 0,2045.


6.3. Fusión del sulfuro de mercurio.

6.3.1. Introducción

Como se vió en su momento, las variables fundamentales que se seleccionan para el estudio de la cinética son:

- i) Concentración
- ii) Condiciones de agitación
- iii) Temperatura de reacción
- iv) Propiedades de tamaño del sólido.

Para estudiar la dependencia que se concreta en el punto --



iv), es necesario disponer de todo un "espectro" de tamaños de partícula de cinabrio. Es evidente que sería muy difícil, si no imposible, disponer de una gran variedad de tamaños de partícula de cinabrio si partimos del mineral, por ello surge la necesidad de la fusión del cinabrio comercial, por otro lado con partículas tremendamente pequeñas, de manera que por posterior trituration y tamizado a toda una serie de mallas, se pueda estudiar la influencia del tamaño de partícula del reactante sólido en la velocidad de la reacción.

6.3.2. Antecedentes bibliográficos.

Las citas bibliográficas encontradas sobre el tema nos conducen a unos datos muy distintos y contradictorios entre sí. Así, - Gorimova (6.9) marca como punto de fusión para el sulfuro de mercurio la temperatura de 1.750 °C a una presión de 120 atm. Tiede y - Schleede (6.10) proponen una temperatura de 1.450 °C trabajando a la misma presión que Gorimova, pero bajo gas nitrógeno. Kovalsky - (6.11) y colaboradores llegan en sus trabajos a una temperatura de 1.100 °C a 120 atm. Sin embargo, Schow (6.12) da para una presión de 4 atm. en ambiente de helio, un punto de fusión que está sobre los 850 °C. Y abundando en datos, se ve que fuentes del año 1.972- (6.13) marcan como punto de fusión uno ligeramente inferior al de sublimación, 583 °C. Datos más recientes aportados por Guilemany - (6.14) muestran que a temperaturas superiores a los 650 °C la masa de sulfuro de mercurio funde bajo su propia presión de vapor, obteniendo en la posterior solidificación unas masas policristalinas y compactas.

No obstante, la confusión aumenta cuando se comparan los anteriores datos empíricos con los que se pueden encontrar teóricamente. En esta línea Pajackowska y Dziuba (6.15) proponen por extrapolación una temperatura de fusión de 883 °C bajo una presión de 83 bar. A este valor llegan por resolución de ecuaciones matemáticas más o menos complejas que relacionan esta temperatura de fusión



sión con datos termodinámicos de entropía y actividad.

La dificultad de interpretación de datos tan distintos como los expuestos anteriormente, podría ser superada con facilidad si se conociese por completo el diagrama termodinámico presión-volumen-temperatura para el sulfuro de mercurio puro. De este diagrama solamente se conoce la línea de equilibrio correspondiente a -- los dominios sólido y gaseoso, puesto que, como sabemos, el sulfuro de mercurio es un compuesto que sublima.

En efecto, Rinse (6.16) determina las presiones de vapor -- de este compuesto sólido desde 351,5 hasta 651 °C. Un dato muy importante que nos ayudaría a encontrar la solución a nuestro problema sería el conocer los valores de presión y temperatura que definen el punto triple del sistema en el diagrama aludido, dato este que tampoco se conoce y del cual solamente se puede saber que -- se encuentra sobre la línea sólido-gas y a una presión superior a la atmosférica. El que este valor de presión sea mucho más grande -- que una atmósfera solamente se podría saber conociendo el trazado de las curvas de equilibrio entre las fases sólido-líquido y líquido-gas, si bien es cierto, que estudiando la bibliografía disponible sobre el tema y reseñada al principio del párrafo, así como -- los datos de nuestra propia experimentación que más adelante exponemos, estos valores de presión y temperatura del punto triple no deben ser muy superiores a los valores de presión y temperatura -- del punto de sublimación (583 °C a una atmósfera de presión). Véase la figura 6.3.

Sin embargo, puesto que nuestro objetivo primario es disponer de sulfuro de mercurio fundido para que una vez solidificado y triturado, tengamos diversos tamaños de partícula que nos permitan disponer de una nueva variable para conocer la cinética de la reacción, el estudiar este diagrama puede ser y de hecho ya lo es,



Ecuación ajustada según datos de Rinse para el tramo extrapolado AB

$$\log P = (-2740/T) - 41,56 + 17,67 \cdot \log T - 4,86 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

P en m.m.
T en °K

Punto triple aproximado: P = 12 atm.
T = 750 °C

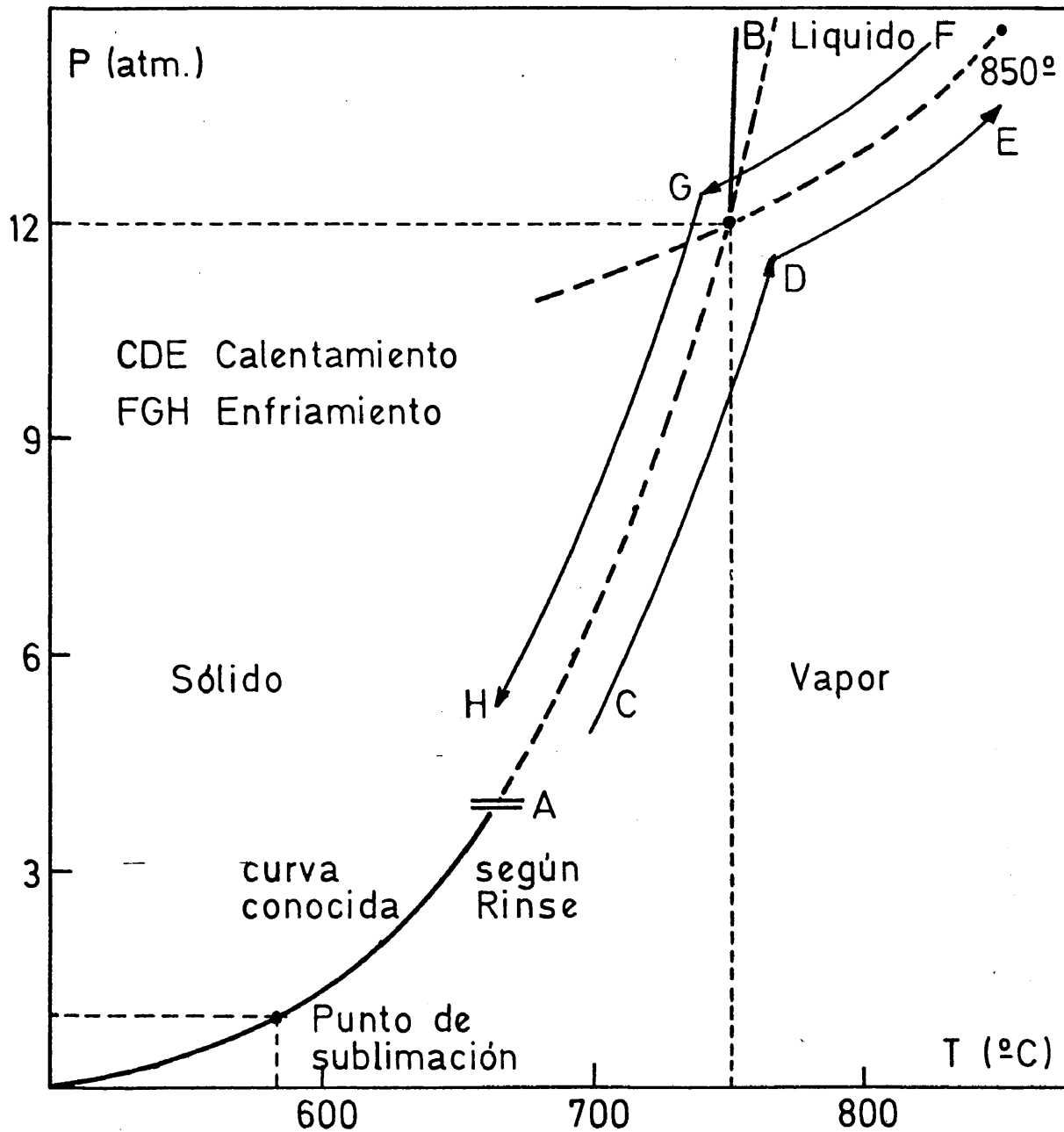


Figura 6.3.- Diagrama presión-temperatura del sulfuro de mercurio (II)



el motivo de una experimentación más detallada y completa, en el Departamento a que pertenecemos en la Universidad Complutense de Madrid.

6.3.3. Técnica experimental.

Se ha utilizado como fuente de calor en la fusión, un pequeño horno de 660 w y 3 A (figura 6.4), que se conecta y desconecta por medio de un relé Ralux modelo N.S.I.I. y conectado a un termopar de cromel-alumel. La fuente de alimentación del horno (figura 6.5), tiene incorporado un programador de temperatura Transmetal - tipo TPT-B"P" que permite ciclos de enfriamiento y calentamiento entre 20 y 1.000 °C en 12 ó 48 horas.

El sulfuro de mercurio se colocó dentro de una ampolla de cuarzo transparente (figura 6.6) de paredes de 1,5 m.m. de espesor, de 17 m.m. de diametro interno y 70 m.m. de largo, que fué cerrada a vacio. El peso de sulfuro de mercurio utilizado en cada ensayo fue variable y osciló entre 10 y 45 g. La ampolla se colocó horizontalmente dentro del horno y en contacto su parte central con el termopar de cromel-alumel.

El sulfuro de mercurio utilizado fué marca Merk purísimo, habienso sido desecado durante 48 horas a 100 °C antes de introducirlo en la ampolla.

La situación de la ampolla dentro del horno no fué la misma en todos los ensayos y esto tuvo influencia en el momento de la solidificación, ya que la parte de la ampolla que quedaba junto a la puerta del horno estaba a una temperatura ligeramente más baja que el resto y, por lo tanto, la solidificación tuvo lugar sobre esta parte. En un principio se pensó que sobre este fenómeno influía de una forma más directa la geometría de la ampolla y que su

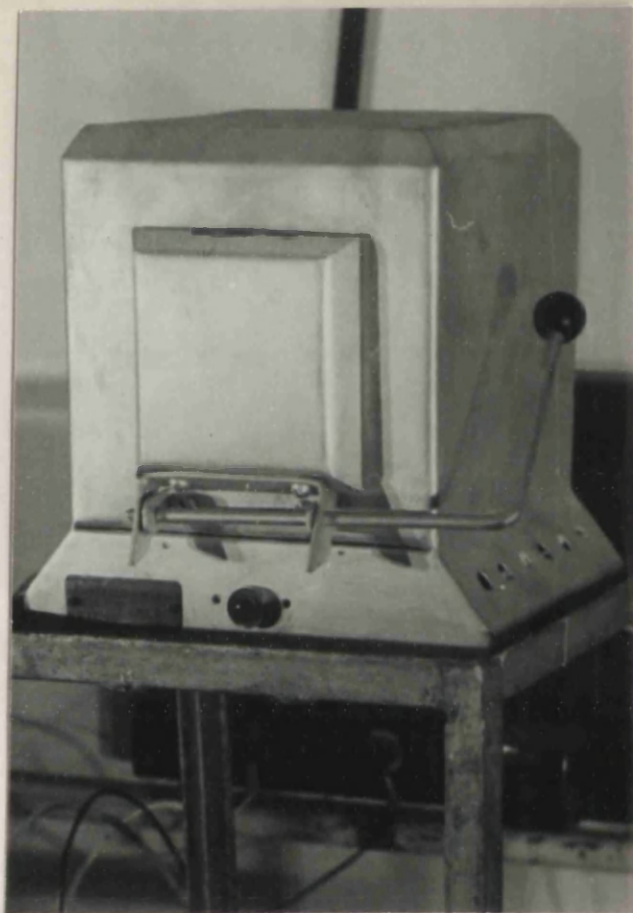


Figura 6.4.- Horno para la fusión del cinabrio.

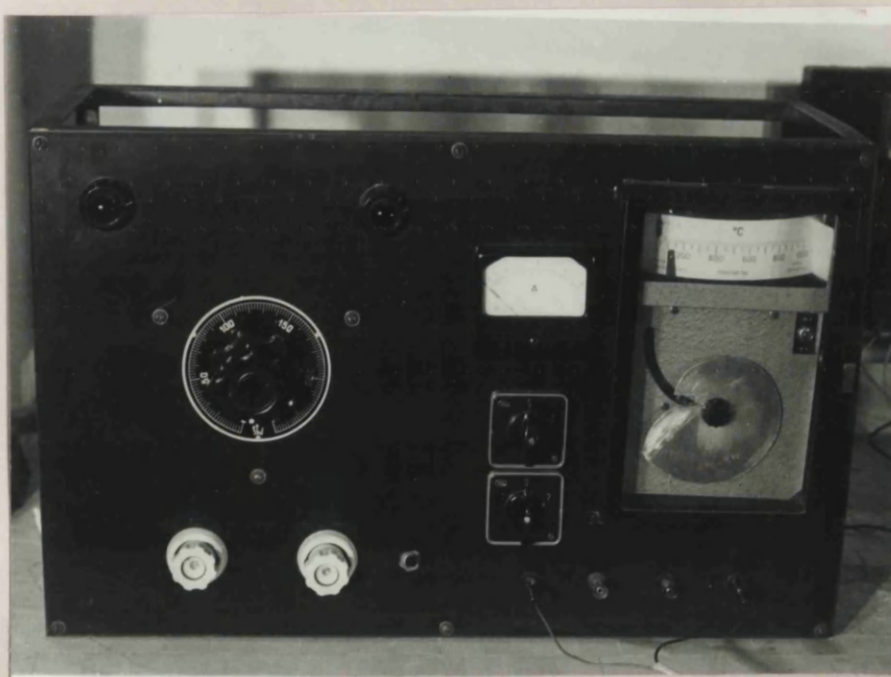


Figura 6.5.- Fuente de alimentación para la fusión del cinabrio.

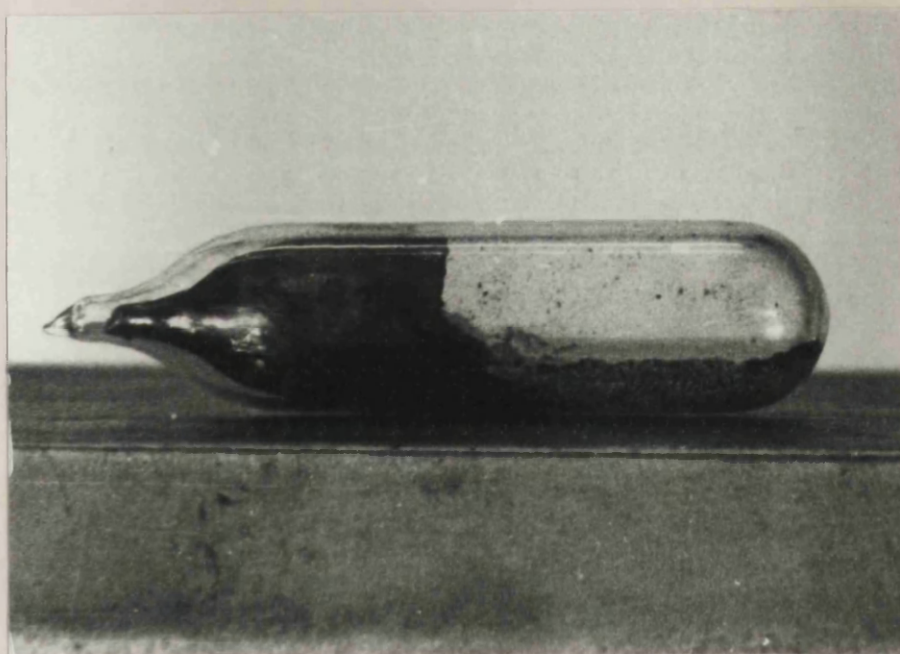


Figura 6.6.- Ampolla para la fusión del cinabrio.



parte más puntiaguda hacía de núcleo de solidificación. En experiencias posteriores se vió que este hecho tenía lugar también sobre la parte cilíndrica de la ampolla, cuando esta estaba situada más cerca de la puerta del horno.

Como era de esperar, en todo proceso de fusión o solidificación, tanto la velocidad de enfriamiento como la de calentamiento tienen una gran importancia. En primer lugar, porque el proceso puede no transcurrir completamente y en segundo lugar, porque en el caso concreto de nuestros ensayos existe un peligro manifiesto de explosión, sobre todo cuando la temperatura supera los 800 °C. Sobre esto último tiene una gran influencia la presión que se crea dentro de la ampolla por efecto de la sublimación del compuesto. A sí extrapolando según los datos de Rinse (6.16), a unos 800 °C ya se tiene una presión de vapor de 20 atmósferas.


Las condiciones experimentales en cada ensayo se muestran en la tabla 6.6 donde sólo se indican los ensayos más representativos de los más o menos treinta realizados.

Las ampollas de cuarzo transparente utilizadas en un principio fueron sustituidas posteriormente por otras de mayores dimensiones y hechas en cuarzo translúcido. Este cambio en el material de trabajo tiene su justificación en el hecho de que el cuarzo transparente incorpora aditivos que además de comunicarle transparencia rebajan su punto de fusión, aumentando el peligro de explosión en el calentamiento de la ampolla. Ahora bien, el cuarzo translúcido tiene una gran desventaja y es que al ser trabajado adquiere una mala calidad en cuanto a la homogeneidad del material y esto fué lo que provocó que todas las ampollas sometidas al ciclo de calentamiento correspondiente, explotasen dentro del horno. Por esta razón este tipo de material fué desechado. Así pues, se volvió a trabajar con las ampollas en cuarzo transparente primitivas que además conservaban las mismas dimensiones.

Tabla 6.6

Condiciones experimentales durante la fusión del HgS.

Ensayo	Peso HgS g.	Temper. máxima °C	Tiempo calent. horas	Velocid. calent. °C/h	Tiempo enfria. horas	Velocid. enfria. °C/h.
A.1	24,60	750	9,0	78,9	10	73,0
A.2	27,80	850	7,5	110,7	30	27,7
A.3	44,45	850	10,0	85,0	96	8,6
A.4	37,70	850	10,0	85,0	96	8,6
A.9	9,90	850	10,0	85,0	96	8,6
A.10	15,90	850	10,0	85,0	96	8,6
A.12	13,00	850	10,0	85,0	96	8,6
A.13	14,00	850	10,0	85,0	96	8,6
A.21	16,85	850	10,0	85,0	96	8,6




Para el estudio microscópico del producto fundido se utilizó un Estereomicroscopio Zeiss III, con posibilidad de trabajar -- hasta un límite de 80 aumentos. Mientras que el estudio por microscopia electrónica de barrido se realizó con un microscopio fabricado por Cambridge Scientific Instruments, modelo S4-10, del Servicio de Microscopia Electrónica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Complutense de Madrid, con un poder de resolución de -- 150 Å y con una gama de aumentos entre 20 y 200.000 diámetros.

6.3.4. Resultados y discusión.

Se ha puesto de manifiesto que en las condiciones experimentales se logra fundir el compuesto y esto lo demuestra el hecho de que en todas las ampollas, una vez acabado el ensayo, se observa una marca que indica claramente el nivel que alcanzó la fase líquida dentro de la ampolla (figura 6.6).

En el ensayo realizado a 750 °C, la observación con el binocular nos muestra que la fusión ha sido incipiente, obteniéndose unas masas que daban la sensación de haber estado sometidas a unas condiciones que sólo han permitido que se logre la fusión de una forma parcial. Estas masas han crecido dando lugar a formas irregulares. Esto nos lleva a concluir que las condiciones de trabajo para un volumen constante (volumen de cada ampolla) han sido muy parecidas a las del punto triple del sulfuro de mercurio, es decir, -- unos 750 °C estando sometido el compuesto a una presión que nos -- viene marcada por la propia presión vapor y que en este caso, siempre extrapolando los valores encontrados por Rinse debe ser de unas 12 atmósferas. Valores estos, como vemos, que no son mucho más grandes que aquellos que definen el punto de sublimación del sulfuro de mercurio.

Es pues lógico pensar que trabajando a temperaturas un po-



co más elevadas y, por lo tanto, a presiones no mucho más altas, la fusión del sulfuro de mercurio será posible. Esto ha sido confirmado en posteriores experiencias realizadas a 850 °C y bajo una supuesta presión de vapor del propio compuesto de unas 30 atm. En estos ensayos se han obtenido unas masas compactas y policristalinas, en las cuales los cristales están orientados hacia el punto donde se inició la solidificación. Los cristales muestran una geometría prismática perfectamente definida. Véanse las figuras 6.7 y 6.8.

Pero no obstante, esta morfología es más manifiesta cuando el estudio se realiza mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) (figuras 6.9 y 6.10). Así mismo puede observarse con el SEM la gran compacidad con que resultan las masas solidificadas. Otro fenómeno que también se ha podido poner de manifiesto es el reseñado ya anteriormente por Guillemany (6.14) y según el cual el sulfuro fundido junto a la pared de la ampolla, una vez que ocurre la solidificación, reproduce todas las imperfecciones de esta pared. Figura 6.11.

La masa sólida que se obtiene es de color grisáceo, casi, negro, observándose el color rojo de la variedad hexagonal del compuesto en las superficies de fractura (figura 6.8). Estas masas oscuras han sido identificadas por difracción de Rayos X como la variedad hexagonal del sulfuro de mercurio, es decir, la variedad roja o cinabrio. Esta identificación del compuesto tiene la máxima importancia, pues en el momento de estudiar la cinética de reacción, el que la estructura sea hexagonal (variedad roja) o cúbica (variedad negra) hace que las energías puestas en juego al atacar por separado ambas especies sean distintas y, por lo tanto, los resultados serían erróneos. La lectura de uno de estos diagramas de Rayos X (figura 6.12) aparece en la tabla 6.7.

El aspecto gris oscuro de los cristales obtenidos es inter



Figura 6.7.- Masa obtenida en la fusión del cinabrio. 28 aumentos.

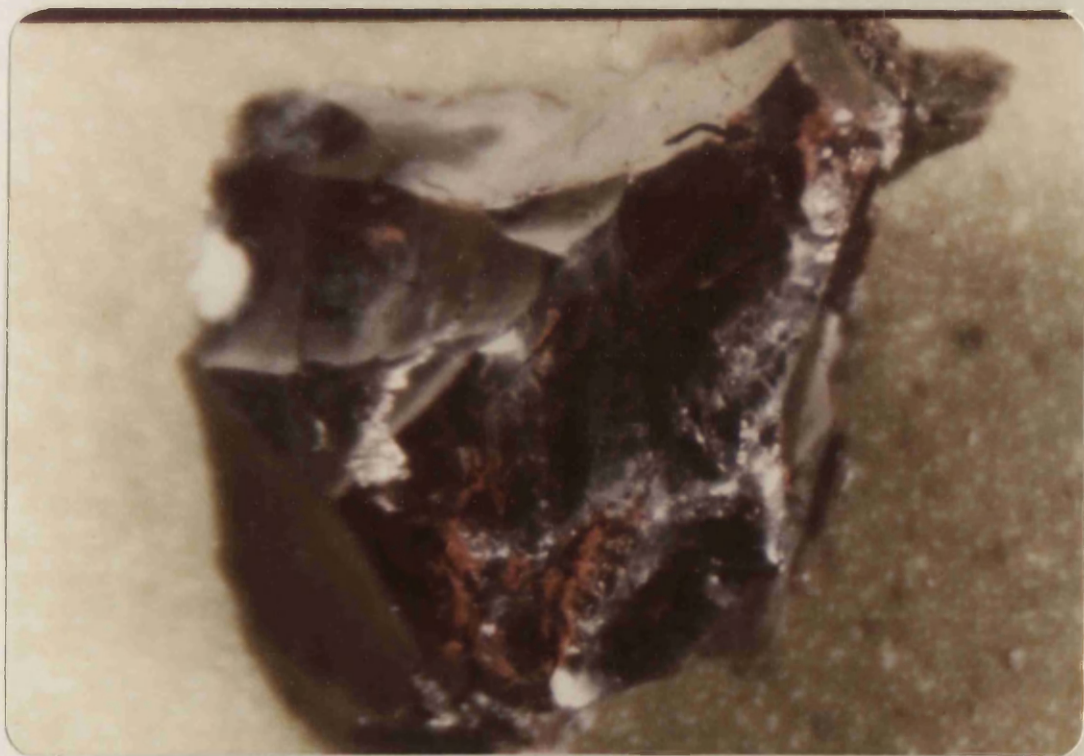


Figura 6.8.- Masa obtenida en la fusión del cinabrio. 20 aumentos.



Figura 6.9.- Masa fundida de cinabrio observada con ayuda del SEM. 185 aumentos.

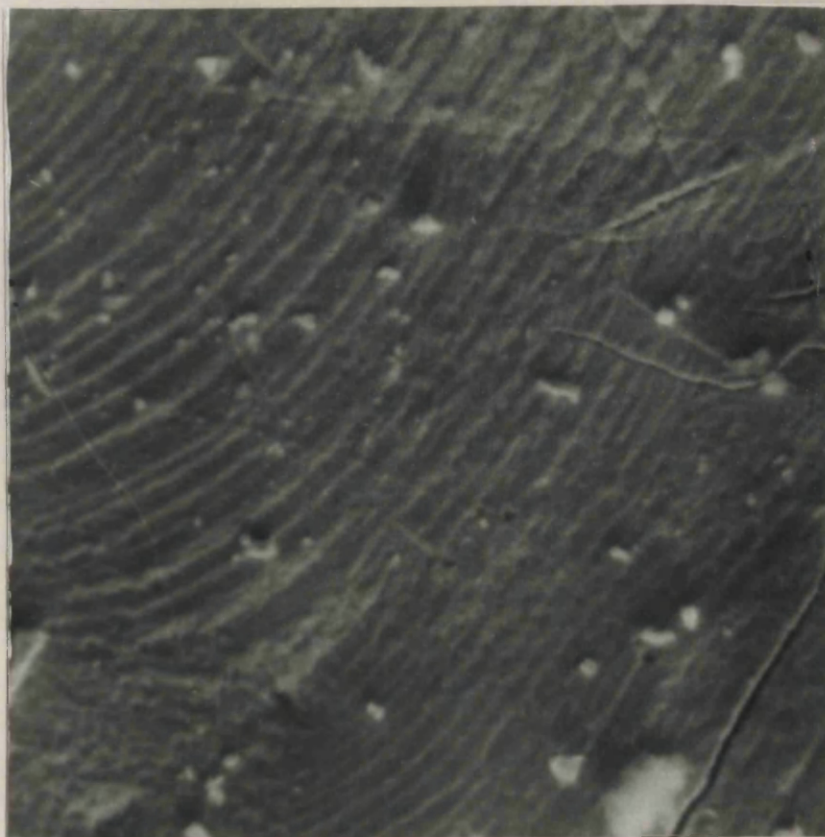


Figura 6.10.- Masa fundida de cinabrio observada con ayuda del SEM. 910 aumentos.

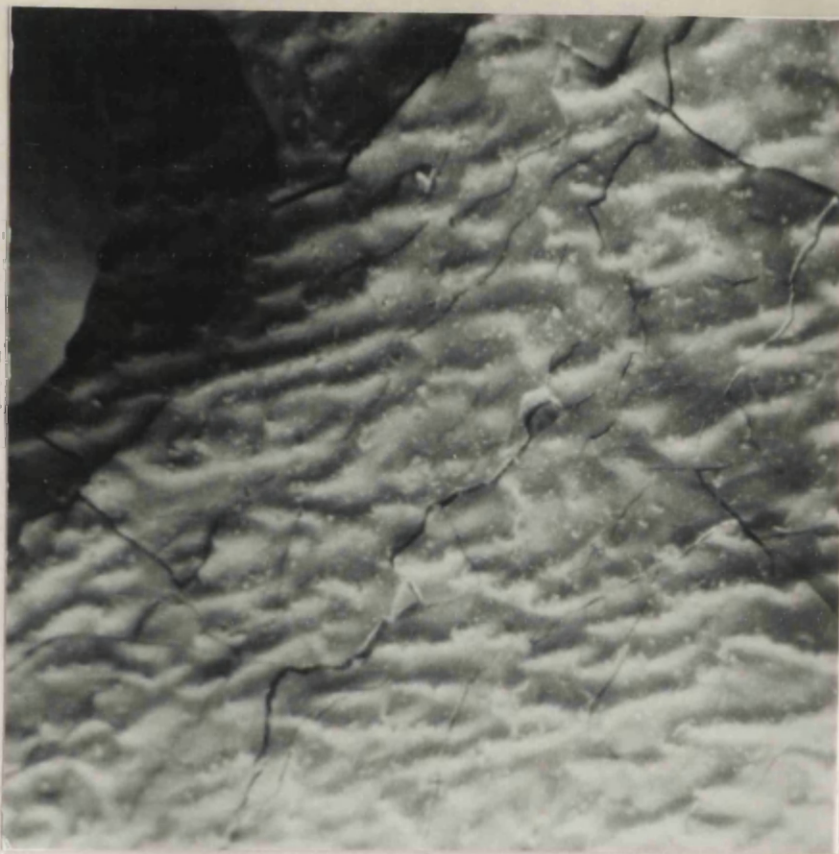


Figura 6.11.- Masa fundida de cinabrio observada con ayuda del SEM. - 45 aumentos.

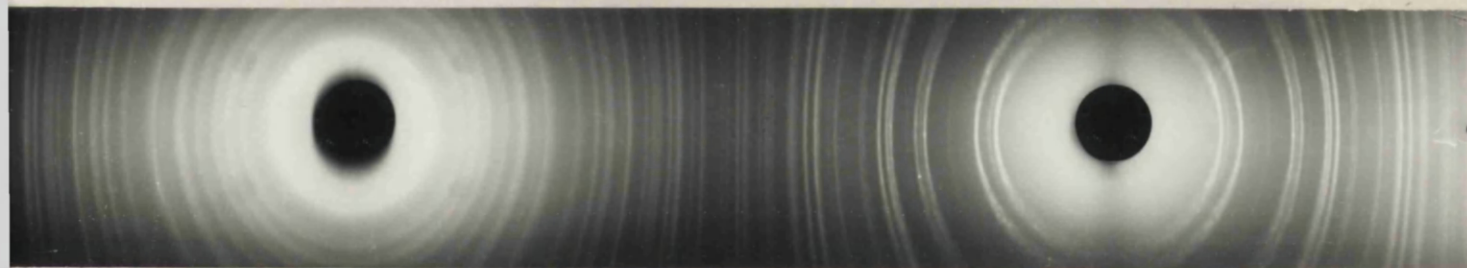



Figura 6.12.- Diagrama de Rayos X correspondiente a una muestra de cinabrio fundido.



Tabla 6.7

Interpretación del diagrama de Rayos X de la figura 6.12.

Línea nº	Diagrama obtenido		Diagrama ASTM	
	d(A)	I/I ₀	d(A)	I/I ₀
1	3,305	FF	3,350	100
2	3,120	D	3,160	30
3	2,823	FF	2,863	95
4	2,349	DD	2,375	10
5	2,099	F	2,074	25
6	2,000	D	2,026	12
7	1,960	F	1,980	35
8	1,891	D	1,900	4
9	1,752	F	1,765	20
10	1,721	F	1,735	25
11	1,668	F	1,679	25
12	1,577	D	1,583	6
13	1,557	D	1,562	6
14	1,426	M	1,433	8
15	1,399	DD	1,401	2
16	1,341	M	1,344	12
17	1,304	F	1,305	10
18	1,256	M	1,258	8
19	1,187	D	1,188	4
20	1,161	D	1,161	4



pretado por Kovalsky (6.11), el cual describe las masas oscuras como agregados policristalinos, mientras que los monocristales tienen una coloración roja. Esta diferencia en el color se explica por un efecto de superficie.

La velocidad de enfriamiento a tenido una gran influencia - en la fragilidad de las masas obtenidas. Así, mientras que en la experiencia A.2, con una velocidad de enfriamiento relativamente elevada, la masa sólida obtenida es muy frágil (siendo las superficies de fractura preferentes los límites de grano), en las experiencias A.3 y A.4, la masa es mucho más compacta y menos frágil, siendo difícil su rotura en trozos más pequeños.

En todas las experiencias, la masa sólida obtenida se rompe en trozos más pequeños, mediante trituración. Estos trozos muestran perfectamente la orientación de las formaciones prismáticas hacia - el punto donde se inició la solidificación.

Siempre, en todos los ensayos, ha habido una pequeña descomposición del sulfuro de mercurio y se notó al romper cada una - de las ampollas un débil olor a gas sulfhídrico, observandose, así mismo, con ayuda de un binocular, pequeñas gotitas de mercurio sobre la masa sólida y en las grietas de su superficie. Este fenómeno de descomposición puede ser debido a que la desecación no fué - completa y el punto de humedad dentro de la ampolla ha sido suficiente para que en las condiciones de experimentación fuesen posibles la formación de H_2S y Hg .

6.4. Ajuste de varios puntos a una línea recta por el método de -- los mínimos cuadrados.

6.4.1. Líneas de regresión.

Supongamos una nube de puntos (x,y) que definen un fenómeno



no estadístico. Si los valores de x se representan frente a los correspondientes de y se obtiene el llamado diagrama de distribución. Sin embargo, los puntos del diagrama de distribución no caen exactamente encima de una línea recta, sino que se sitúan en una estrecha franja, aunque eso sí, pequeños valores de y se corresponden con pequeños valores de x y grandes valores de y se corresponden con grandes valores de x , es decir, x e y están correlacionadas de una forma directa. Ahora bien todos estos puntos aunque no caen sobre una línea recta pueden ser relacionados entre sí a través de una línea recta promedio, esta línea recta es, en este caso, la llamada línea de regresión de y sobre x .

La ecuación de la línea de regresión de y en x de los mínimos cuadrados para n puntos (x_1, y_1) , (x_2, y_2) , ..., (x_n, y_n) se calcula suponiendo que es de la forma

$$y = ax + b \quad (6.5)$$

donde a y b son constantes. Los valores de a y b se obtienen resolviendo el sistema de ecuaciones formado por

$$\sum y = na + b \sum x \quad (6.6)$$

$$\sum xy = a \sum x + b \sum x^2 \quad (6.7)$$

donde

$$\sum x = x_1 + x_2 + \dots + x_n, \quad \sum y = y_1 + y_2 + \dots + y_n,$$

$$\sum x^2 = x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2, \quad \sum xy = x_1y_1 + x_2y_2 + \dots + x_ny_n.$$

Las ecuaciones (6.6) y (6.7) son las llamadas ecuaciones -- normales y se calculan como a continuación se indica.

Supongamos que P_1, P_2, \dots, P_n son n puntos cuyas coordenadas son (x_1, y_1) , (x_2, y_2) , ..., (x_n, y_n) respectivamente y que AB es una línea recta cuya ecuación es $y = ax + b$ (véase la figura 6.13). Las ordenadas $P_1R_1, P_2R_2, \dots, P_nR_n$ tienen las longitudes respectivas y_1, y_2, \dots, y_n y si Q_1, Q_2, \dots, Q_n son los respectivos puntos de intersección de las ordenadas con la línea AB , entonces Q_1R_1 , --

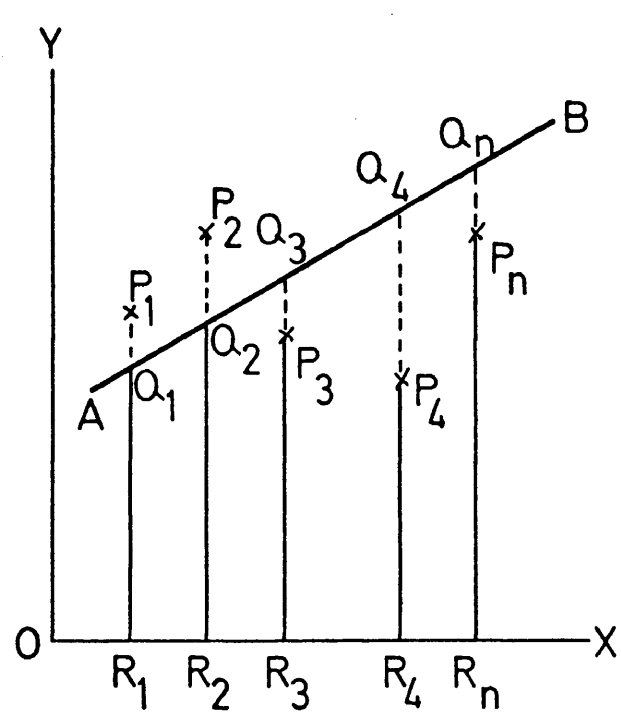


Figura 6.13.- Línea de regresión de y en x .

Q_2R_2, \dots, Q_nR_n tienen las longitudes siguientes $(a + bx_1), \dots, (a + bx_n)$. Entonces $P_1Q_1, P_2Q_2, \dots, P_nQ_n$ tienen las respectivas longitudes $(y_1 - a - bx_1), (y_2 - a - bx_2), \dots, (y_n - a - bx_n)$.

Si ahora hacemos que z sea la suma de los cuadrados de las distancias PQ entonces tendremos que:

$$z = (y_1 - a - bx_1)^2 + (y_2 - a - bx_2)^2 + \dots + (y_n - a - bx_n)^2 \quad (6.8)$$

Evidentemente variando el valor de las constantes a y b podremos variar la posición de la línea AB. Entonces decimos que la línea que se ajusta a la nube de puntos elegida es aquella cuya posición hace que el valor de z sea mínimo. Así pues, si suponemos b constante y diferenciamos z con respecto a a se obtiene:

$$\frac{\partial z}{\partial a} = -2(y_1 - a - bx_1) - 2(y_2 - a - bx_2) - \dots - 2(y_n - a - bx_n) \quad (6.9)$$

y diferenciando z con respecto a b y suponiendo a constante nos queda:

$$\frac{\partial z}{\partial b} = -2x_1(y_1 - a - bx_1) - 2x_2(y_2 - a - bx_2) - \dots - 2x_n(y_n - a - bx_n) \quad (6.10)$$

Para que z sea mínimo se tiene que cumplir que

$$\frac{\partial z}{\partial a} = 0 \quad \text{y} \quad \frac{\partial z}{\partial b} = 0 \quad (6.11)$$

con lo que las expresiones (6.9) y (6.10) se igualan a cero y utilizando la notación de sumatorio, \sum , se pueden expresar de la siguiente forma:

$$\sum y - na - b \sum x = 0 \quad (6.12)$$

$$\sum xy - a \sum x - b \sum x^2 = 0 \quad (6.13)$$

ecuaciones que ordenadas adecuadamente conducen a las ecuaciones -- normales (6.6) y (6.7).

Se demuestra, así mismo, muy facilmente que la línea de regresión pasa por el valor medio del conjunto de puntos, es decir, -- por el punto (\bar{x}, \bar{y}) , en donde \bar{x} representa el valor medio de los valores de x e \bar{y} representa el valor medio de los valores de y . Así -- si se divide la ecuación (6.6) por n nos queda que:

$$\frac{\sum y}{n} = a - b \frac{\sum x}{n} \quad (6.14)$$

o lo que es lo mismo

$$\bar{y} = a - b\bar{x} \quad (6.15)$$

con lo que se demuestra lo que pretendíamos.

A la constante b que es la pendiente de la línea de regresión se la conoce como coeficiente de regresión de y en x . Se calcula simplemente resolviendo el sistema de ecuaciones formado por las (6.6) y (6.7), encontrándose que

$$b = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{n \sum x^2 - (\sum x)^2} = \frac{\frac{\sum xy}{n} - \left(\frac{\sum x}{n} \right) \left(\frac{\sum y}{n} \right)}{\frac{\sum x^2}{n} - \left(\frac{\sum x}{n} \right)^2} \quad (6.16)$$

y que así mismo

$$a = \frac{\sum y \sum x^2 - \sum x \sum xy}{n \sum x^2 - (\sum x)^2} \quad (6.17)$$

Si recordamos que varianza de x_1, x_2, \dots, x_n es el cociente

$$s_x^2 = \frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n} = \frac{\sum x^2 - 2\bar{x} \sum x + n\bar{x}^2}{n} = \frac{\sum x^2}{n} - \left(\frac{\sum x}{n} \right)^2 \quad (6.18)$$

y covarianza de $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)$

$$s_{xy} = \frac{\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y})}{n} = \frac{\sum xy - \bar{x}\sum y - \bar{y}\sum x + n\bar{x}\bar{y}}{n}$$

$$= \frac{\sum xy}{n} - \left(\frac{\sum x}{n} \right) \left(\frac{\sum y}{n} \right) \quad (6.19)$$

entonces sustituyendo en la ecuación (6.17), las (6.18) y (6.19) -- llegamos a que el coeficiente de regresión vale

$$b = \frac{s_{xy}}{s_x^2}$$

con lo que la línea de regresión que pasa a través de (\bar{x}, \bar{y}) tiene la siguiente ecuación:

$$(y - \bar{y}) = \frac{s_{xy}}{s_x^2} (x - \bar{x}) \quad (6.20)$$

Además de una línea de regresión de y en x, existe evidentemente una línea de regresión de x en y, pudiendose llegar a unas ecuaciones similares a las deducidas hasta el momento, es decir,

$$x = a' + b'y \quad (6.21)$$

$$\sum x = na' + b'\sum y \quad (6.22)$$

$$\sum xy = a'\sum y + b'\sum y^2 \quad (6.23)$$

$$b' = \frac{n\sum xy - \sum x \sum y}{n\sum y^2 - (\sum y)^2} = \frac{s_{xy}}{s_y^2} \quad (6.24)$$

$$(x - \bar{x}) = \frac{s_{xy}}{s_y^2} (y - \bar{y}) \quad (6.25)$$

En este caso los segmentos PQ cuya suma de valores al cua--

drado nos dá el valor de z , ya no son paralelos al eje OY sino al - OX (véase la figura 6.14)

6.4.2. Coeficiente de correlación.

La línea de regresión de y en x había quedado establecida - según la ecuación (6.20), es decir,

$$(y - \bar{y}) = \frac{s_{xy}}{s_x^2} (x - \bar{x}) \quad (6.20)$$

ecuación que también se puede poner de la forma

$$\frac{(y - \bar{y})}{s_y} = \frac{s_{xy}}{s_x s_y} \frac{(x - \bar{x})}{s_x} \quad (6.26)$$

pudiéndose escribir que

$$Y = r_{xy} X \quad (6.27)$$

en donde el símbolo r_{xy} representa al coeficiente $(s_{xy}/s_x s_y)$ y cuando los ejes OX y OY tienen su origen en el valor medio del conjunto, es decir, $\bar{y} = 0$, $\bar{x} = 0$. De igual forma, la línea de regresión de x en y será

$$X = r_{xy} Y \quad (6.28)$$

Las dos líneas de regresión referidas a sus nuevos ejes se representan en la figura 6.15. En ella se puede ver que la línea representada por (6.27) forma un ángulo θ con el eje OX y cuya tangente vale r_{xy} y la representada por (6.28) forma el mismo ángulo con el eje OY. Entonces si la correlación es perfecta y los puntos del diagrama de distribución caen sobre una línea recta, las dos líneas coinciden, con lo que $\theta = 45^\circ$ y $r_{xy} = 1$, pero si los puntos del diagrama quedan dispersos a uno y otro lado de la línea recta, las líneas de regresión están separadas tal como se muestra en la figura 6.15. El caso de máxima dispersión es pues aquel en que $\theta = 0$ y por tanto $r_{xy} = 0$. Lo dicho es para una correlación directa, pero --

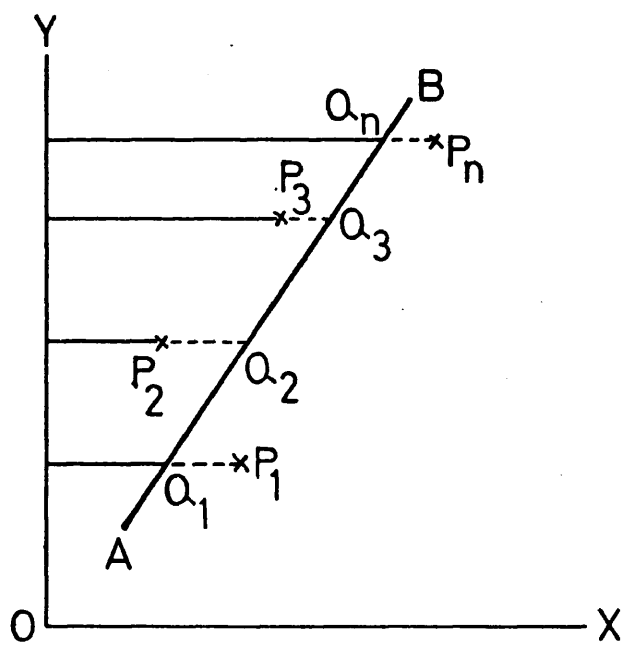


Figura 6.14.- Línea de regresión de x en y .

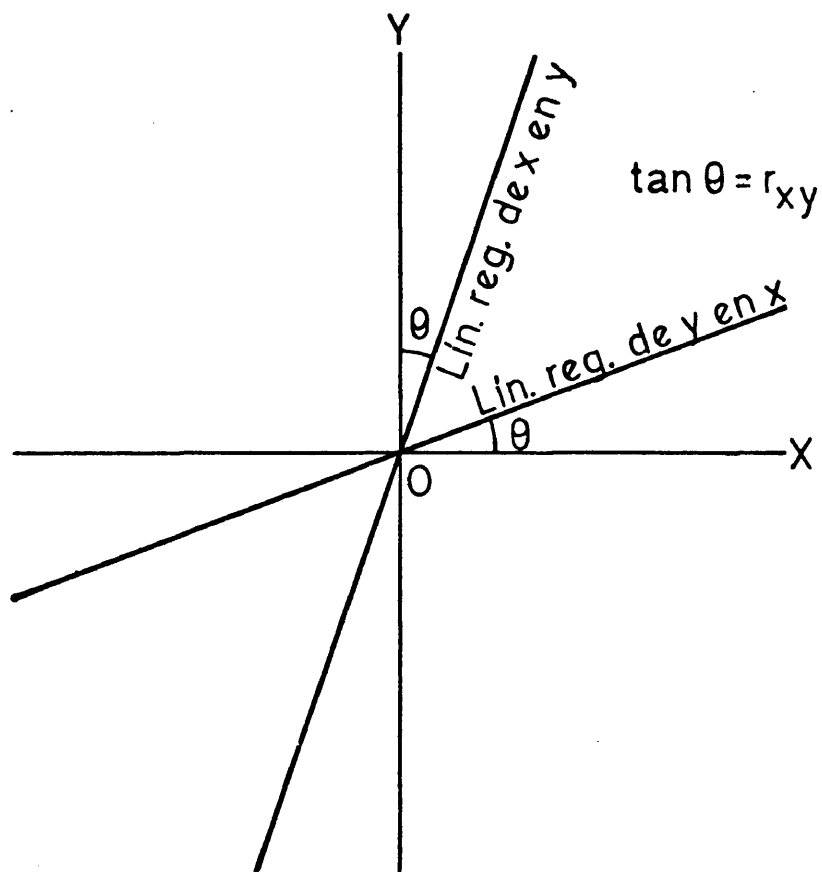


Figura 6.15.- Líneas de regresión cuando el origen de coordenadas es el -
valor medio del conjunto de -
puntos.

cuando es inversa el ángulo es negativo y las líneas de regresión caen en el 2º y 4º cuadrante. En este caso, si los puntos del diagrama de distribución caen perfectamente sobre una línea recta, entonces las dos líneas de regresión coinciden y θ es -45° y r_{xy} es -1 .

Definimos entonces como coeficiente de correlación a r_{xy} . Como las correlaciones hemos visto que pueden ser directas e inversas, se utiliza el cuadrado del coeficiente de correlación, r_{xy}^2 , de tal forma que siempre su valor estará comprendido entre cero y la unidad y este valor es precisamente el que se utilizó en todos nuestros cálculos. Un coeficiente r_{xy}^2 igual a la unidad nos indica una correlación perfecta, es decir, todos los puntos caen sobre una línea recta y cuando vale cero estamos en presencia de una nube de puntos sin correlación entre sí. Numericamente r_{xy}^2 se calcula mediante las siguientes expresiones:

$$r_{xy}^2 = \frac{s_{xy}^2}{s_x^2 s_y^2} = \frac{\frac{(\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y}))^2}{n^2}}{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n} \frac{\sum (y - \bar{y})^2}{n}} = \frac{(\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y}))^2}{\sum (x - \bar{x})^2 \sum (y - \bar{y})^2} \quad (6.29)$$

6.5. Programa en lenguaje FORTRAM V para los cálculos relativos al ensayo de las ecuaciones de los modelos cinéticos.

El programa de cálculo que se desarrolló para operar con los distintos modelos cinéticos deducidos en el correspondiente Apartado, se muestra a continuación, aunque antes diremos que en esencia las sentencias que ejecutará el ordenador son las siguientes

i) En primer lugar, a parte de sentencias de tipo genérico, se define en la correspondiente sentencia del programa el valor de la variable TER que es precisamente el valor del exponente del término $(1 - x)$ de los distintos modelos cinéticos.


ii) A continuación se introducen las sentencias de lectura de datos, en nuestro caso, el número de pares de puntos conversi-
tiempo de que se dispone (N), así como los distintos pares de valores experimentales aludidos.

iii) El programa incluye a continuación las sentencias de cálculo necesarias para operar y conocer el valor del primer término de las ecuaciones de los distintos modelos cinéticos, es decir, $X2 = 1 - (1 - x)^{TER}$, así como las sentencias necesarias para calcular la ordenada en el origen (COEF(1)), la pendiente (COEF(2)) y el coeficiente de correlación (R2) resultantes del ajuste por el método de los mínimos cuadrados de los pares de puntos (X2,T) a una línea recta, incluyéndose evidentemente en el ajuste el punto (0,0)

iv) El programa incluye por último, una serie de sentencias para que el ordenador escriba todos los valores calculados y que a su vez son de interés en nuestros estudios.

Así pues, el desarrollo de dicho programa es el siguiente:

```
DIMENSION X(31),T(31),X2(31),COEF(2)
X(1)=0.
X2(1)=0.
T(1)=0.
TER=1./2.
1 READ(5,100,END=555,ERR=555)N
100 FORMAT(6X12)
    NU=N+1
    WRITE(6,110) N
    2 READ(5,101,END=556) (X(I),T(I),I=2,NU)
101 FORMAT (6XF4.3,F3.1)
    GO TO 2
556 WRITE(6,102) (X(I),T(I),I=2,NU)
```



```

DO 4 J2=2,NU
X2(J2)=1-((1-X(J2))XXTER)
4 CONTINUE
SUMX=0
SUMT=0
TX2=0
T2=0
DO 15 J3=1,NU
SUMX=SUMX+X2(J3)
SUMT=SUMT+T(J3)
TX2=TX2+T(J3)*X2(J3)
T2=T2+(T(J3)XX2)
15 CONTINUE
XMED=SUMX/NU
TMED=SUMT/NU
DENOM=(NUXX2)-(SUMTXX2)
COEF(1)=(T2*SUMX-SUMT*TX2)/DENOM
COEF(2)=(NU*TX2-SUMT*SUMX)/DENOM
SUM1=0
SUM2=0
SUM3=0
DO 16 J3=1,NU
SUM1=SUM1+((X2(J3)-XMED)*T(J3)-TMED))
SUM2=SUM2+((X2(J3)-XMED)XX2)
SUM3=SUM3+((T(J3)-TMED)XX2)
16 CONTINUE
R2=((SUM1XX2)/(SUM2*SUM3))
WRITE(6,105) (X2(I),T(I),I=1,NU)
WRITE(6,106) COEF(1),COEF(2),R2
GO TO 1
110 FORMAT(1H,' EL NUMERO DE PARES EXPERIMENTALES CONVERSION-TIEMPO
1 ES: ',I2,///)
102 FORMAT(1H,' LOS PARES EXPERIMENTALES CONVERSION-TIEMPO SON: ',/
1/,5(7X,7(F5.4,2X,F4.1,5X),/))

```




```
105 FORMAT(1H,/,/,` LOS PARES AJUSTADOS F(X)-TIEMPO(MIN.) SON: ',/,/,
      17(12X,5(F11.6,2X,F4.1,5X),/)/)
106 FORMAT(1H,30X,` ORDENADA EN EL ORIGEN = ',F9.6,/,/,42X,` PENDIEN
      1TE = ',F11.6,/,/,25X,` COEFICIENTE DE CORRELACION = ',F8.6,/)
555 STOP
      END
```

7. Bibliografía.

(1.1) C. B. Alcock. "Principles of pyrometallurgy". Academic Press. London. 1.976.

(1.2) F. A. Calvo y B. Fdez. Badeso. "Procedimiento para la recuperación de mercurio, de los hollines de Almadén, por destilación por arrastre con vapor de agua". 1^{er} Congreso Internacional del Mercurio. Vol. 1. Pag. 301. Barcelona. 1.974.

(1.3) M. Fdez.-Tallante, A. de la Cuadra y J. L. Limpo. -- "Tratamiento de hollines mercuríferos. Procedimiento Almadén- ---- CENIM". Revista de Metalurgia, 5, 436, (1.969).

(1.4) ---, World Mining, 30, (5), 82, (1.977).

(1.5) ---, Metall, 32, 747, (1.978).

(1.6) L. G. Sillen and A. E. Martell. "Stability constants of ion complexes". The Chemical Society. Special Publication No. - 17. London. 1.964.

(1.7) P. Pascal. "Nouveau traite de chimie minerale". Tome V. Masson et Cie. Editeurs. Paris. 1.962.

(1.8) F. A. Forward and I. H. Warren. "Extraction of metals from sulphide ores by wet methods". Metallurgical Reviews, 5, 137, (1.960).

(1.9) ---, "Process for the treatment of materials containing metallic sulphides". United Kingdom Patent No. 492.621, ---- (1.937).

(1.10) F. J. Prenafeta. "Tratamiento químico del mineral de Almadén". Fundación Juan March. 1.974. (sin publicar).

(1.11) E. B. Thornills. "Process for extraction of mercury from its ores and others materials". U. S. Patent No. 1.119.377, - (1.914).

(1.12) W. W. Bradley. "Quicksilver resources of California". California State Mining Bureau, Bull. No. 78, (1.918).

(1.13) E. B. Thornills. "Recovery of mercury from amalgama

tion tailing, Buffalo Mines, Cobalt". Bull. Amer. Inst. Min. Eng., 104, 1.653, (1.958).

(1.14) E. Oberbillig, J. Fyfe, W. Aitkenhed and J. Jaekel. "Holly mineral's new three-step process for impure mercury ores". Mining World, 20, 53, (1.958).

(1.15) E. G. Ersparmer and R.R. Wells. "Selective extraction of Hg and Sb from cinnabar-stibnite ores". U. S. Department Int., Bureau of Mines, Rep. Invest. 5243, (1.956).

(1.16) J. W. Town, R. F. Link and W. A. Stickney. "Caustic sulphide leaching of mercury products". U. S. Department Int., Bureau of Mines, Rep. Invest. 5748, (1.961).

(1.17) J. W. Town, R. F. Link and W. A. Stickney. "Precipitation and electrodeposition of mercury in caustic solutions". U. S. Department Int., Bureau of Mines, Report Invest. 5960, (1962).

(1.18) J. W. Town and W. A. Stickney. "Cost estimates and optimum conditions for continuous-circuit leaching of mercury". U. S. Department Int., Bureau of Mines, Report Invest. 6459, (1.964).

(1.19) J. W. Town and W. A. Stickney. "Beneficiation and hydrometallurgical treatment of complex mercury sulphide products". U. S. Department Int., Bureau of Mines, Report Invest. 6569, ----- (1.964).

(1.20) J. N. Butler. "Studies in the hydrometallurgy of mercury sulfide ores". Nevada Bureau of Mines, Rep. 5, (1.963).

(1.21) R. Obeso e I. Pérez. "Lixiviación de un mineral de mercurio". Revista de la Facultad de Ciencias. Universidad de Oviedo, 14, 21 pags., (1.973).

(1.22) F. W. Dickson and G. Tunnell. Bull. Geo. Soc. Amer. 65, 1245, (1.954).

(1.23) F. W. Dickson and G. Tunnell. Science, 119, 457, -- (1.954).

(1.24) F. W. Dickson and G. Tunnell. Amer. J. Sci., 256, - 654, (1.958).

(1.25) F. W. Dickson. Econ. Geol., 59, 625, (1.964).

(1.26) W. Glaeser. "Method of producing mercury". U. S. Patent 1.637.481, (1.927).

(1.27) G. A. Parks. "Mercury process". U. S. Patent 3.476.552, (1.969).

(1.28) G. A. Parks and Fittinghoff. "Mercury extraction -- now possible via hypochlorite leaching". Eng. Min. J., June, 1970, (1.970).

(1.29) B. J. Scheiner, R. E. Lindstrom, D. E. Shanks and T. A. Henrie. "Electrolytic oxidation of cinnabar ores for mercury recovery". U. S. Department Int., Bureau of Mines, Techn. Prog. Rep. 26, (1.970).

(1.30) B. J. Scheiner, D. L. Pool and R. E. Lindstrom. "Recovery of silver and mercury from mill tailings by electrooxidation". U. S. Department Int., Bureau of Mines, Report Invest. 7660, (1.972).

(1.31) B. J. Scheiner, R. E. Lindstrom and D. E. Shanks. "Recovery of mercury from cinnabar ores by electrooxidation". U. S. Department Int., Bureau of Mines, Reprt. Invest. 7750, (1.973).

(1.32) F. A. Calvo y A. Forn. "Recuperación del mercurio a partir de sus minerales por oxidación en medio acuoso". 1^{er} Congreso Internacional del Mercurio. Vol. 1. Pag. 327. Barcelona. 1.974.

(1.33) F. A. Calvo y A. Forn. Patente Española 385.237, (1.970).

(1.34) Isakova and col.. "Processing Hg-Sb concentrates by a vacuum-thermal method". Tsvet. Metally, (7), 28, (1.968).

(1.35) Mel'nikov and Mikulenko. "The mercury and antimony industry on the 50th anniversary (of the Russian revolution)". Tsvet. Metally, Nov., 39, (1.967).

(1.36) Tilga and col.. "Extraction of mercury from sulphide mercury-antimony concentrates". URSS, 197, 963, (1.967).

(1.37) Tilga and col.. "Treatment of mercury-antimony concentrates in fluidized-bed furnace". URSS, 157, 782, (1.963).



- (1) Calvo y B. Fdez. Badeso. "Procedimiento para-
la recuperación de mercurio de los hollines de Almadén por amalga-
mación". 1^{er} Congreso Internacional del Mercurio. Vol.
1. Pag. 285. Barcelona. 1.974.
- (2) de la Cuadra, M. Fdez.-Tallante y C. Calvo. "Al-
madén-CHEM for treatment of mercury stupps". 1^{er} Congreso
Internacional del Mercurio. Vol. 1. Pag. 285. Barcelona. 1.974.
- (3) Sillen and A. E. Martell. "Stability cons-
stants of complexes". The Chemical Society. Special Publication
No. 17. 1964.
- (4) Helgeson. "Thermodynamics of hydrothermal sis-
tems at elevated temperatures and pressures". American J. Science,
267, 727.
- (5) Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, I. Halow, -
S. H. Pottinger, J. H. Schum. "Selected values of chemical thermo-
dynamic properties". U. S. Department of Commerce, Nat. Bur. of --
Std., Sec. 70-3 and 270-4, (1.968 and 1.969).
- (6) Prosser. "Influence of mineralogical factors -
on the chemical reactions of minerals". The Inst. Min. --
Metall. and Extractive Met.. Proceeding of the --
9th Congress. London. 1.969. Vol. 3. Pag. 59. --
- (7) Wen. Ind. Eng. Chem., 60, 34, (1.968).
- (8) Chida and C. Y. Wen. Chem. Eng. Sci., 26, 1031,-
(1.971).
- (9) Ravenspiel. "Ingeniería de las reacciones quími-
cas". Porté S. A.. Barcelona. 1.974.
- (10) Hagi and D. Kunii. 5th Symposium on Combustion. -
Reinhold. 1.955.
- (11) Perriot. "Mass transfer to particles: Part I. Sus-
pended in fluids". A.I.Ch.E. J., 8, 93, (1.962).



(3.7) W. E. Ranz and W. R. Marshall. "Evaporation from --- drops. Part I". Chem. Eng. Progress, 48, 141, (1.952).

(3.8) W. E. Ranz and W. R. Marshall. "Evaporation from --- drops. Part II". Chem. Eng. Progress, 48, 173, (1.952).

(3.9) King and Braverman. J. Chem. Soc., 54, 1744, (1.932)

(3.10) Bassow, Hamilton, Schneeberg and Stand. J. Chem. Educ., 48, 327, (1.971).

(3.11) Tomonaga, Adzumi and Isobe. Bull. Chem. Soc. Japan, 14, 348, (1.939).

(3.12) R. H. Perry and C. H. Chilton. "Chemical Engineers' Handbook". 5ª Edición. McGraw-Hill Kogakusha, LTD. Tokyo. 1.973.

(3.13) Guerin. "Traite de manipulation et d'analys des --- gaz". Masson et Cie. Editeurs. Paris. 1.952.

(3.14) G. Franceschi. "Azione dell'acido solfidrico sul -- bromuro mercurico". Bollt. Chim. Farmac., (12), 221, (1.918).

(3.15) Rose. Pogg. Ann., 13, 59, (1.828).

(3.16) Palm. Pharm. Z. Russland, 1, 47, (1.862).

(3.17) Deniges. Bull. Soc. Chim., 17, 353, (1.915).

(3.18) K. Takei. "Study of reversible photo-chemical reactions. IV. Phototropy of $\text{HgX}_2 \cdot 2\text{HgS}$ and HgXCNS ". Bull. Chem. Soc. - Japan, 28, 408, (1.955).

(3.19) P. Pascal. "Nouveau traite de chimie minerale". Tome V. Pag. 576. Masson et Cie. Editeurs. Paris. 1.962.

(3.20) F. Habashi. "Principles of extractive metallurgy. I. General Principles". Gordon and Breach. New York. 1.969.

(6.1) ---, "Handbook of chemistry and physics". 3ª Ed.. -- Chemical Rubber Publishing Co.. Ohio, USA. 1.946.

(6.2) P. Pascal. "Nouveau traite de chimie minerale". Tome XIII. Masson et Cie. Editeurs. Paris. 1.962.

(6.3) A. Pass and A. M. Ward. Analyst, 58, 667, (1.933).

(6.4) T. S. Burkhalter and J. F. Solarek. Analytical Chem. 25, 1125, (1.953).



(6.5) W. W. White and J. K. Zuber. Analytical Chemistry, -
36, 2363, (1.964).

(6.6) W. W. White and J. R. Zuber. Analytical Chemistry, -
39, 258, (1.967).

(6.7) K. Kodama. "Methods of quantitative inorganic analysis". Interscience. New York. 1.963.

(6.8) ---, Ber, 24, 563, (1.891).

(6.9) N. A. Gorimova. Slozuye Almazopodobuye Polprowodniki. Moskva. 1.968.

(6.10) Tiede and Schleede. "Das scheuelezn der sulfide von Zn, Cd, Hg". Solid State Technol., 7, 15, (1.964).

(6.11) P. M. Kovalsky, V. M. Melnikand, A. D. Szneider. -- Ukr. Fiz. Zh., 11, 921, (1.967).

(6.12) O. E. Schow. "Growth of single cristals of HgS". -- O.R.N.L., 3480.109, (1.963).

(6.13) Rose. "The condensed chemical dictionary". State College. Reinhold Book Co.. 1.972.

(6.14) J. M. Guilemany C.. "Estructura y mineralogénesis del mineral de Almadén". Tesis Doctoral. Universidad de Barcelona. 1.973.

(6.15) A. Pajaczowska and E. Z. Dziuba. "The solubility of HgS, HgSe and HgTe in Hg". J. Crystal Growth, 11, 21, (1.971).

(6.16) J. Rinse. "The vapour pressure dissociation and --- transition point of HgS". Rec. Trav. Chim., 47, 28, (1.928).